



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 776 913 A2

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**(43) Veröffentlichungstag:  
04.06.1997 Patentblatt 1997/23(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08F 210/00, C08F 210/06,  
C08F 4/62

(21) Anmeldenummer: 96118856.2

(22) Anmeldetag: 26.11.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE ES FI FR GB IT NL

(30) Priorität: 01.12.1995 DE 19544828

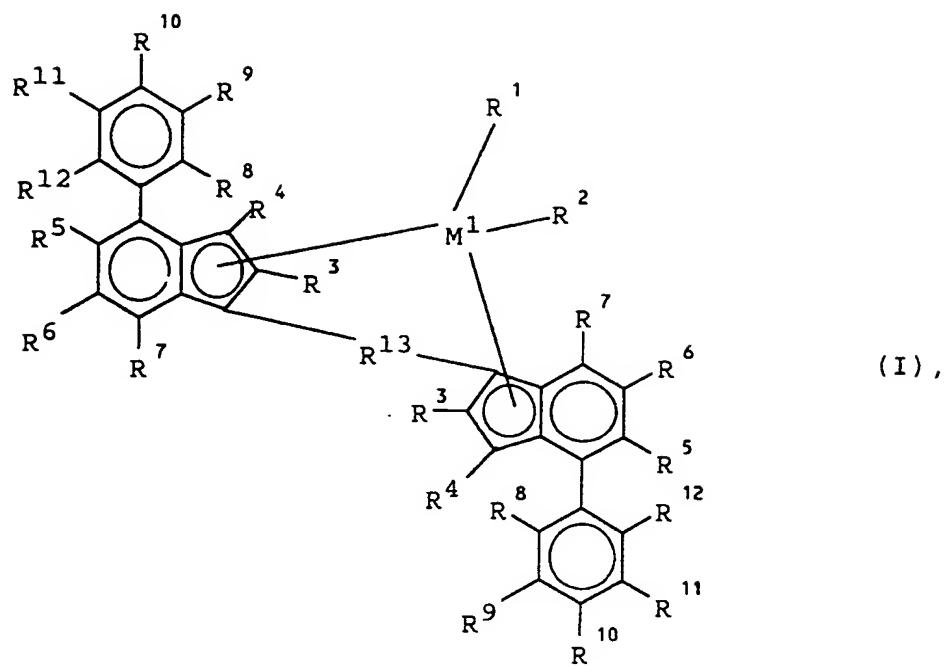
(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
65929 Frankfurt am Main (DE)(72) Erfinder:

- Winter, Andreas, Dr.  
61479 Glashütten (DE)
- Küber, Frank, Dr.  
61440 Oberursel (DE)
- Bachmann, Bernd, Dr.  
65817 Eppstein (DE)

**(54) Hochmolekulare Copolymere**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Katalysatorkomponente zur Herstellung eines hochmolekularen Copolymeren mit der allgemeinen Formel I, worin M<sup>1</sup> ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyaryl-, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom bedeuten, die Reste R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, R<sup>4</sup> bis R<sup>12</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>3</sup> genannten Bedeutungen besitzen, oder benachbarte Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aromatische oder aliphatische Ringe bilden, oder die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>8</sup> oder R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen aromatischen oder aliphatischen Ring bilden, R<sup>4</sup> bis R<sup>12</sup> auch Wasserstoff sind, mindestens ein Rest R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> oder R<sup>12</sup> von Wasserstoff verschieden ist, wenn nicht einer der Reste R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> von Wasserstoff verschieden ist. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Katalysatorsystem zur Herstellung eines hochmolekularen Copolymeren, welches mindestens eine Katalysatorkomponente und mindestens einen Cokatalysator, bevorzugt ein Aluminoxan enthält. Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung Copolymer enthaltend 99,5 bis 30 Gew.-% Propyleneinheiten, bezogen auf das Gesamtpolymer, und 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Comonomers, bezogen auf das Gesamtpolymer, wobei das Comonomer Einheiten sind, die sich von Ethylen oder Olefinen mit mindestens 4 C-Atomen der Formel R<sup>a</sup>-CH = CH-R<sup>b</sup> ableiten, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest bedeuten.

## Formel (I)



**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Metallocenkatalysatorsystem zur Herstellung von hochmolekularen Copolymeren sowie hochmolekulare Copolymere und ein wirtschaftliches und umweltfreundliches Verfahren zu ihrer Herstellung.

Bei der Copolymerisation von Olefinen können je nach Verfahrensweise statistische Copolymeren mit einem gerin-  
gen Gehalt an Comonomeren, Copolymeren, statistisch oder blockartig aufgebaut, die einen höheren Einbau an Comonomeren als die statistischen Copolymeren enthalten oder Copolymer-Kautschuks mit einem Comonomerengehalt von deutlich über 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtpolymer erhalten werden. Die Copolymeren weisen unterschiedliche  
Eigenschaften und unterschiedliche Gehalte an Comonomeren auf. Statistische Copolymeren unterscheiden sich von den entsprechenden Homopolymeren in der Regel durch eine geringere Kristallinität, einen niedrigeren Schmelzpunkt und eine geringere Härte. Gefordert wird für die statistischen Copolymeren ein möglichst statistischer Kettenaufbau. Die in der Technik bekannten Olefin-Copolymeren, die mit Hilfe heterogener Ziegler Katalysatoren hergestellt werden, kön-  
nen diese Forderung nur sehr begrenzt erfüllen.

In EP-A-263 718 sind statistische Terpolymeren aus  $C_2/C_3/C_n$  mit  $n > 3$  beschrieben, welche mittels heterogener Ziegler Katalysatoren erhalten werden. Der  $C_3$ -Gehalt beträgt 97 bis 86 Mol.-%, der  $C_2$ -Gehalt 0,5 bis 6 % → 6 Mol.-% und der  $C_n$ -Gehalt ( $n > 3$ ) 2 bis 13 Mol.-%. Das Material besitzt gute Heißsiegeleigenschaften, wird aber in einem zwei-  
stufigen Verfahren mit einem Suspensions- und einem Gasphasenpolymerisationsschritt erhalten. Um die gewünsch-  
ten Anti-Blocking-Eigenschaften zu erlangen, muß ein Terpolymer mit einem hohen Anteil an Fremdmonomer hergestellt werden. Erwünscht sind jedoch Bipolymeren, da diese einfacher zu handhaben sind und einen chemisch ein-  
heitlicheren Kettenaufbau aufweisen.

Aus EP-A-74 194 sind statistische  $C_2/C_3$ -Copolymeren bekannt, die im Suspensionsverfahren hergestellt werden. Um das gewünschte Eigenschaftsbild zu erhalten, müssen die erhaltenen Polymeren abgebaut werden. Ein hoher  $C_2$ -  
Anteil wird benötigt, um die chemische Uneinheitlichkeit eines heterogenen Katalysator-Systems zu mildern. Die  
Uneinheitlichkeit führt zu einem höheren Anteil an niedermolekularen, leichtlöslichen, hochethylenhaltigen Anteilen im Polymeren und somit zu eingeschränkter Anwendbarkeit im Bereich Lebensmittelverpackung.

Aus JP-A 62-212 707 ist ein Ethylen/Propylen-Copolymer mit hohem Ethylengehalt und ein Verfahren zu seiner Herstellung bekannt. Das Verfahren wird unter Verwendung von Ethylen-bisindenyl-zirkondichlorid bei einer Temperatur von weniger als -10°C durchgeführt und kommt somit für die industrielle Fertigung nicht in Frage. Außerdem ist die Aktivität des Katalysators sehr gering.

Aus EP-A 485 822 ist bekannt für die Herstellung von Copolymeren in 2-Stellung am Indenylliganden substituierte Metallocene zu verwenden. In EP-A-0 629 632 und EF-A-0 576 970 ist beschrieben, in 2- und 4-Stellung am Indenylliganden substituierte Metallocene einzusetzen. Diesen bereits sehr leistungsfähigen Systemen ist gemein, daß mit ihnen ein guter statistischer Comonomereneinbau realisiert werden kann, daß mit ihnen aber kein hochmolekulares Copolymer hergestellt werden kann, wenn gleichzeitig ein höherer Ethylengehalt angestrebt wird. Statistische Copolymeren mit höheren Ethylengehalten sind besonders in Einsatzgebieten bevorzugt, in denen eine hohe Molmasse erforderlich ist. Das trifft insbesondere im Bereich der Tiefziehanwendungen, des Blasformens und bei Folien für den Verpackungsbereich zu. Siegelschichtfolien sind hier besonders zu nennen. Darüber hinaus ist ein geringer extrahierbarer Anteil besonders im Bereich der Lebensmittelverpackungen notwenig. Dies können bei höherem Comonomereneinbau nur Copolymerformmasse mit höherem Molekulargewicht erfüllen.

Höhere Transparenzen sind ebenfalls gefragt. Dazu ist ebenfalls ein relativ hoher Gehalt an Comonomer im Polymer erforderlich. Um hier eine gute Verarbeitbarkeit zu gewährleisten, sind ebenfalls höhere Molmassen erforderlich, als die, die mit den bekannten Metallocenen des Standes der Technik bei technisch relevanten Polymerisationstemperaturen von 60 bis 80°C realisierbar sind.

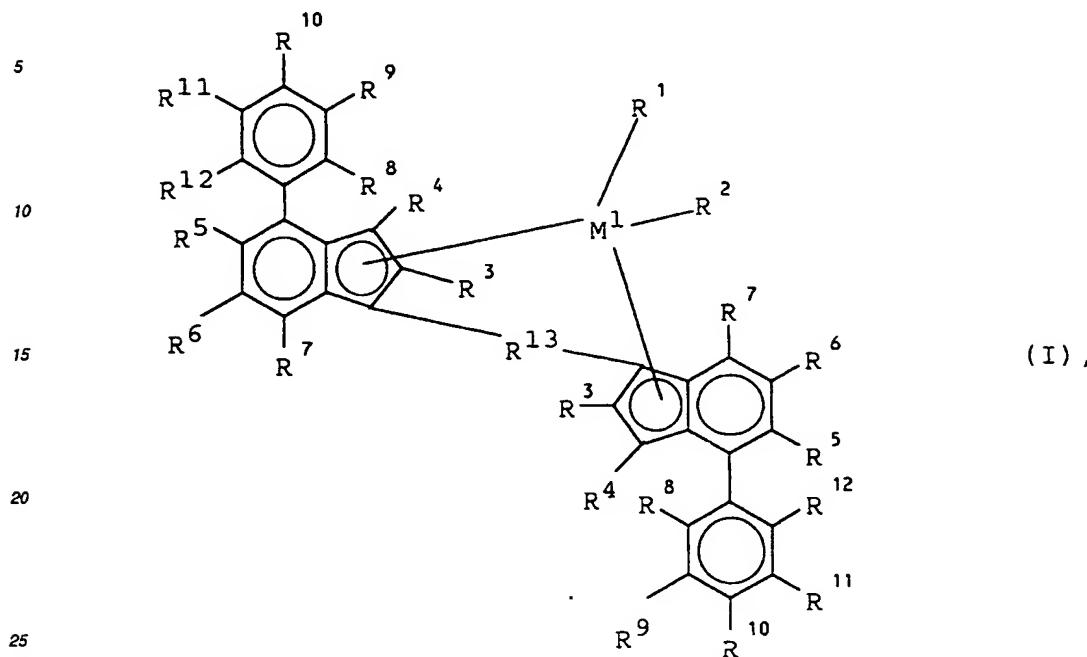
Die bisher besten bekannten Metallocene, nämlich Vertreter einer Gruppe mit in 2,4-Stellung substituierten Indenylliganden erfüllen dieses Molmassenziele mit VZ-Werten von etwa 300 cm<sup>3</sup>/g und Comonomerengehalten unter 2 Gew.-%, diese Comonomergehalte sind jedoch nicht ausreichend, um das Anforderungsprofil, das an gute Copolymeren gestellt wird, zu erfüllen. Dazu sind höhere Comonomerengehalte notwendig, wobei bei den Polymeren, die mit diesen Metallocenen hergestellt werden, die Viskositätszahl (VZ) sehr schnell auf Werte von 200 cm<sup>3</sup>/g absinkt und somit zu tief liegt. Verarbeitbarkeit, Verwendbarkeit und Menge an niedermolekularen Anteilen liegen dann in einem Bereich, der eine sinnvolle Verwendung ausschließt.

Noch deutlicher werden die Defizite bei Copolymeren, die als Kautschuk bezeichnet werden. Sie enthalten deutlich mehr als 20 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% α-Olefin Comonomer, eventuell noch bis zu 10 Gew.-% eines dritten α-Olefins oder Diens. Zur Zeit ist kein Metallocen bekannt, mit dem unter industriell realisierbaren Verfahrenstemperaturen (> 50°C) eine solche Polymerformmasse erzeugt werden kann, deren VZ über 200 cm<sup>3</sup>/g liegt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Katalysatorkomponente und ein Katalysatorsystem zur Herstellung von hochmolekularen Copolymeren sowie hochmolekulare Copolymeren und ein wirtschaftliches und umweltfreundliches Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch eine Katalysatorkomponente zur Herstel-

lung eines hochmolekularen Copolymeren gelöst, die eine Verbindung der allgemeinen Formel I ist,



worin

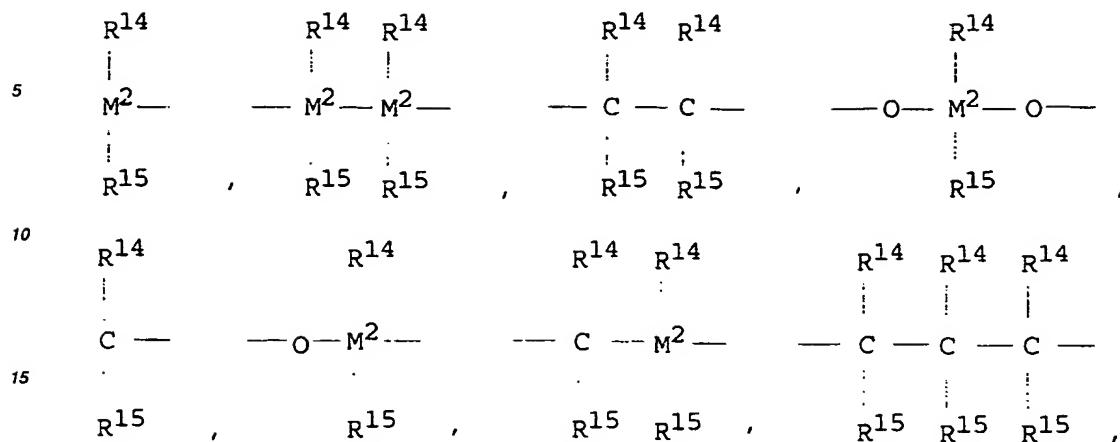
30  $M^1$  ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyaryl-, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom bedeuten,  
 die Reste R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe, wie eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe oder einen NR<sup>16</sup><sub>2</sub><sup>-</sup>, -SR<sup>16</sup><sub>2</sub><sup>-</sup>, -OSiR<sup>16</sup><sub>3</sub><sup>-</sup> oder PR<sup>16</sup><sub>2</sub><sup>-</sup>-Rest bedeuten, worin R<sup>16</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist, R<sup>4</sup> bis R<sup>12</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>3</sup> genannten Bedeutungen besitzen, oder zwei oder mehr benachbarte Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere aromatische oder aliphatische Ringe bilden, oder die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>8</sup> oder R<sup>12</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen aromatischen oder aliphatischen Ring bilden, R<sup>4</sup> bis R<sup>12</sup> auch Wasserstoff sind und einer oder mehrere Reste R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> oder R<sup>12</sup> von R<sup>13</sup>

45

50

55

EP 0 776 913 A2



20 =BR<sup>14</sup>, =AIR<sup>14</sup>, -Ge-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>14</sup>, =CO, =PR<sup>14</sup> oder =P(O)R<sup>14</sup> ist, wobei R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder ver-  
 scheiden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-  
 C<sub>10</sub>-Fluoralkyl-, insbesondere CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, insbesondere C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl-, insbeson-  
 dere Pentafluorphenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine  
 25 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, insbesondere C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-, insbe-  
 sondere C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, insbesondere C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup>  
 jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

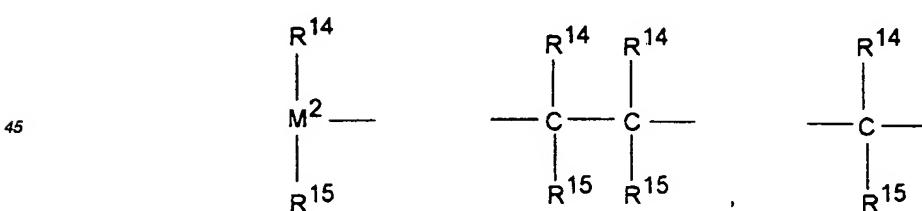
Für Verbindungen der Formel I gilt bevorzugt, daß M<sup>1</sup> Zirkonium oder Hafnium ist.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind bevorzugt gleich und bedeuten bevorzugt eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder ein Halogenatom, die Reste R<sup>3</sup> bedeuten bevorzugt eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe.

$R^4$  bis  $R^{12}$  sind gleich oder verschieden und bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, wobei mindestens einer der Reste  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  oder  $R^{12}$  von Wasserstoff verschieden ist, wenn nicht einer der Reste  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$  von Wasserstoff verschieden ist. Bevorzugt sind mindestens zwei der Reste  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  oder  $R^{12}$  von Wasserstoff verschieden.

destens zwei der Reste R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> oder R<sup>12</sup> von Wasserstoff verschieden, wenn die Reste R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> Wasserstoff sind. Besonders bevorzugt bilden zwei oder mehr benachbarte Reste R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> oder R<sup>12</sup> einen oder mehrere aromatische oder aliphatische Ringe.

Die Reste R<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden und eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, die halogeniert sein kann.  
Die Reste R<sup>13</sup> bedeuten bevorzugt



50 wobei M<sup>2</sup> Silizium oder Germanium ist und R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder  
-O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind.

<sup>14</sup> und <sup>15</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten bevorzugt eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, CF<sub>3</sub>-Gruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Aryl-, Pentrafluorphenylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>-Arylalkylgruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>-Arylalkenylgruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>-Alkoxyarylgruppe.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, bei denen die Reste R<sup>4</sup> und R<sup>7</sup> Wasserstoff bedeuten und R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder Wasserstoff stehen.

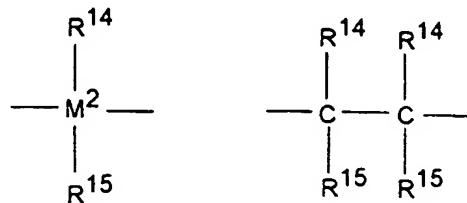
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, bei denen M<sup>2</sup> Zirkon ist, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich sind und Chlor oder eine Methoxygruppe bedeuten, die Reste R<sup>3</sup> gleich sind und eine Methyl- oder Ethoxygruppe bedeuten, R<sup>4</sup> und R<sup>7</sup>

EP 0 776 913 A2

Wasserstoff bedeutet, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder Wasserstoff bedeuten, mindestens zwei der Reste R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> oder R<sup>12</sup> von Wasserstoff verschieden sind und mindestens einen aromatischen Ring bilden, der bevorzugt 6-gliedrig ist, oder wenn die Reste R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> oder R<sup>12</sup> Wasserstoff sind, R<sup>5</sup> und/oder R<sup>6</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeuten, und R<sup>13</sup>

5

10



15

bedeutet, wobei M<sup>2</sup> Silizium bedeutet und R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe bedeuten.

Ganz besonders geeignet sind die in den Beispielen genannten Verbindungstypen bzw. Verbindungen.

Die Herstellung der Metallocene I erfolgt nach literaturbekannten Verfahren und ist im nachfolgenden Reaktionsschema wiedergegeben.

25

30

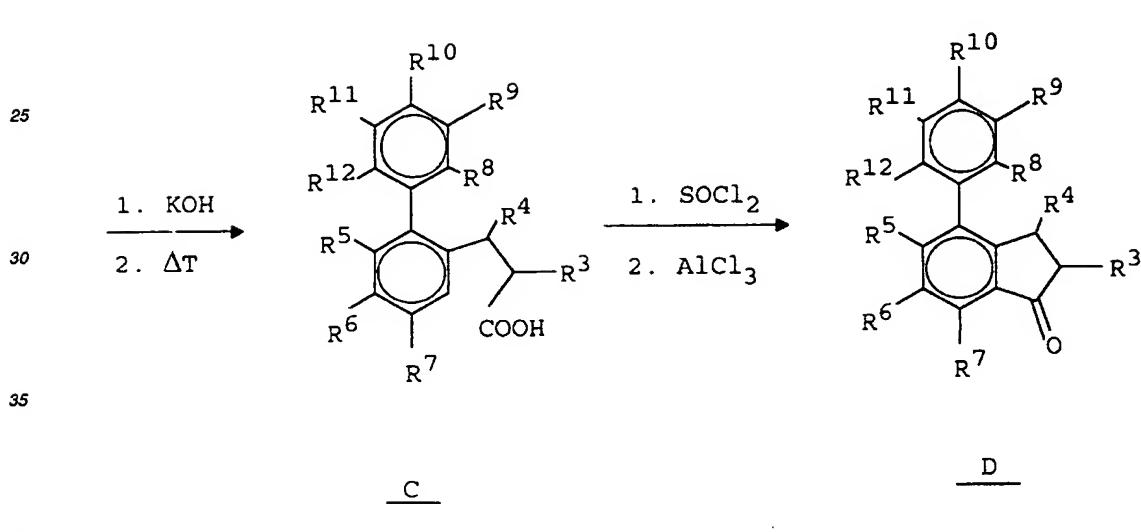
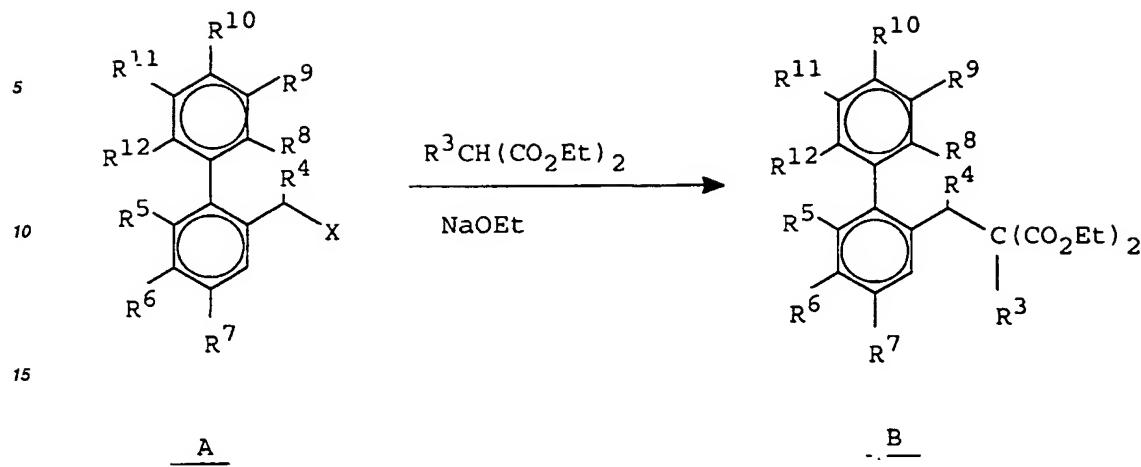
35

40

45

50

55



45

50

55

5

10

15

20

25

30

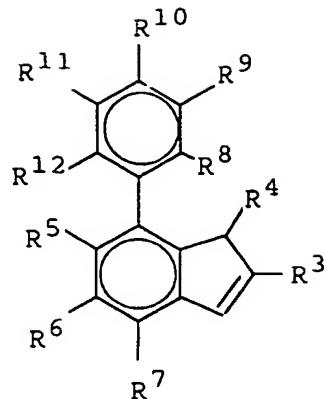
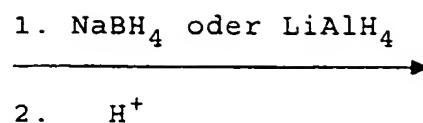
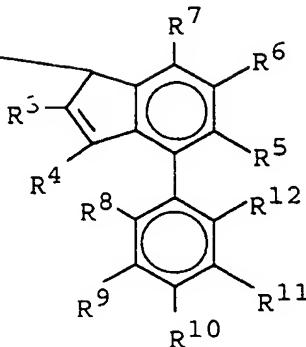
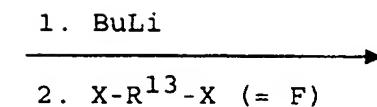
35

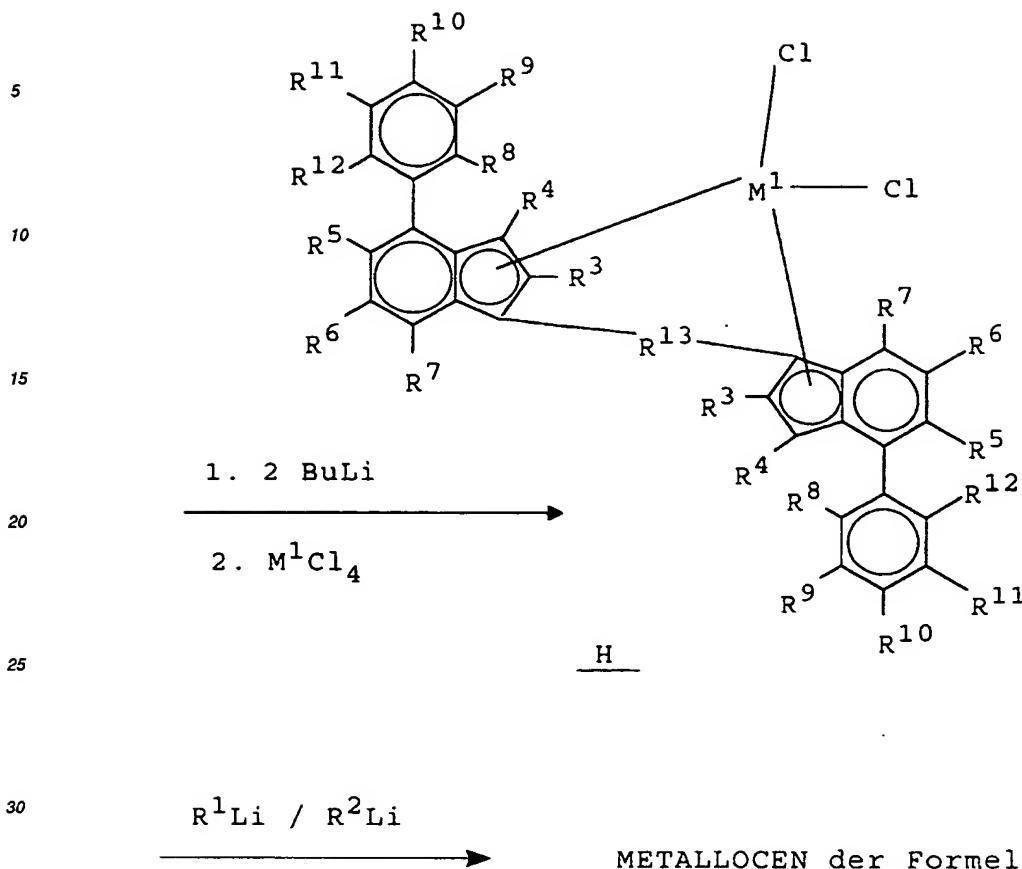
40

45

50

55

EG



35

Die 2-Phenyl-benzylhalogenidderivate der Formel A sind im Handel erhältlich oder können nach literaturbekannten Methoden hergestellt werden.

40 Die Umsetzung zu den Verbindungen der Formel B erfolgt durch Reaktion mit substituierten Malonsäureestern unter basischen Bedingungen, wie beispielsweise in ethanolischen Lösungen von Natriummethanolat.

Die Verbindungen der Formel B werden mit Alkalihydroxiden wie Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid verseift und durch Behandeln der entstandenen Dicarbonsäuren mit Wärme zu den Verbindungen der Formel C decarboxyliert.

Der Ringschluß zu den entsprechenden Phenyl-1-indanonen der Formel D erfolgt durch Umsetzung mit Chlorierungsreagentien wie beispielsweise  $SOCl_2$  zu den entsprechenden Säurechloriden und anschließender Cyclisierung mit einem Friedel-Crafts-Katalysator in einem inertem Solvent, wie z.B.  $AlCl_3$  oder Polyphosphorsäure in Methylenchlorid oder  $CS_2$ .

Die Umsetzung zu den 7-Phenyl-indenderivaten der Formel E erfolgt durch Reduktion mit einem hydridübertragenden Reagenz, wie beispielsweise Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid oder Wasserstoff und einem entsprechenden Katalysator in einem inertem Lösungsmittel wie beispielsweise Diethylether oder Tetrahydofuran zu den entsprechenden Alkoholen und Dehydratisierung der Alkohole unter sauren Bedingungen, wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure oder einer wässrigen Mineralsäure oder durch Umsetzung mit wasserentziehenden Substanzen wie Magnesiumsulfat, wasserfreiem Kupfersulfat oder Molekularsiebe.

Die Herstellung der Ligandsysteme der Formel G und die Umsetzung zu den verbrückten chiralen metallocenen der Formel H sowie die Isolierung der gewünschten racemischen Form ist im Prinzip bekannt. Hierzu wird das Phenyllindenderivat der Formel E mit einer starken Base wie beispielsweise Butyllithium oder Kaliumhydrid in einem inertem Lösungsmittel deprotoniert und mit einem Reagenz der Formel F zu dem Ligandsystem der Formel G umgesetzt. Dieses wird anschließend mit zwei Äquivalenten einer starken Base wie beispielsweise Butyllithium oder Kaliumhydrid in einem inertem Lösungsmittel deprotoniert und mit dem entsprechenden Metalltetrahalogenid wie beispielsweise Zirkoniumtetrachlorid in einem geeigneten Lösemittel umgesetzt. Geeignete Lösemittel sind aliphatische oder aromatische

Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol. Die Trennung der racemischen und der meso Form erfolgt durch Extraktion oder Umkristallisation mit geeigneten Lösemitteln.

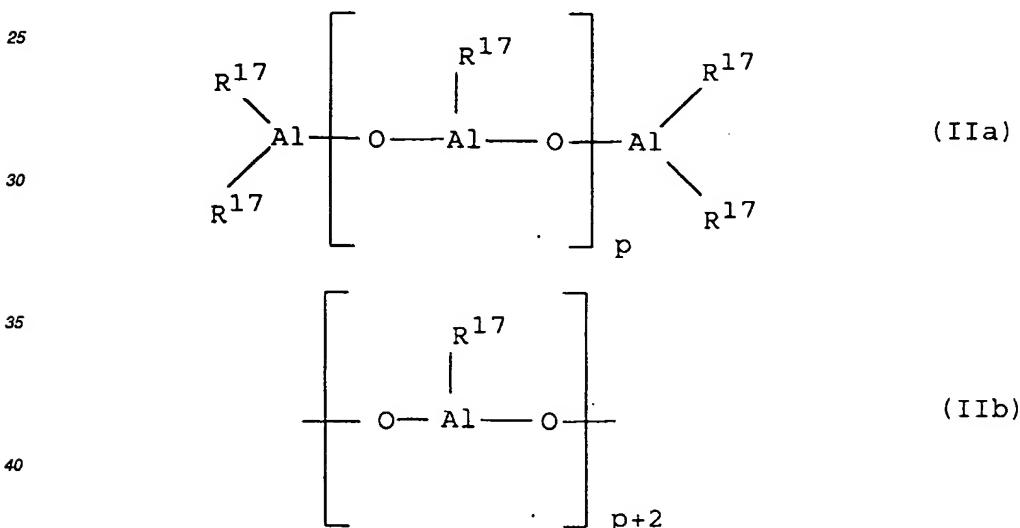
5 Die Derivatisierung zu den Metallocenen der Formel I kann durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln wie Methyllithium erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Metallocene I sind hochaktive Katalysatorkomponenten für die Olefincopolymerisation. Die chiralen Metallocene werden bevorzugt als Racemat eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch das reine Enantiomere in der (+)- oder (-)-Form. Mit den reinen Enantiomeren ist ein optisch aktives Polymer herstellbar. Abgetrennt werden sollte jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen der Spiegelsymmetrie am Zentralmetallatom nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann. Wird die meso-Form nicht abgetrennt, entsteht neben isotaktischen Polymeren auch ataktisches Polymer. Für bestimmte Anwendungen, beispielsweise weiche Formkörper, kann dies durchaus wünschenswert sein.

15 Erfindungsgemäß ist ein Katalysatorsystem vorgesehen, welches ein Metallocen und eine Verbindung, die das Metallocen in eine polymerisationsaktive Spezies überführen kann, enthält. Diese Verbindung ist ein Cokatalysator.

Das Katalysatorsystem kann auch einen Träger enthalten. Das Katalysatorsystem kann auch vorpolymerisiert werden. Bevorzugt ist eine solche geträgerte und vorpolymerisierte Ausführungsform in Polymerisationsverfahren, bei denen ein Polymerpulver mit hoher Schüttdichte, gleichmäßiger Partikelform und guter Anlagengängigkeit notwendig ist.

Erfindungsgemäß wird als Cokatalysator bevorzugt ein Aluminoxan verwendet, welches vorzugsweise die Formel IIa für den linearen Typ und/oder die Formel IIb für den cyclischen Typ aufweist,



45 wobei in den Formeln IIa und IIb die Reste  $\text{R}^{17}$  gleich oder verschieden sein können und eine  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{18}$ -Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten und  $p$  eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

Bevorzugt sind die Reste  $\text{R}^{17}$  gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

50 Sind die Reste  $\text{R}^{17}$  verschieden, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff oder Isobutyl bevorzugt zu 0,01 bis 40 % (Zahl der Reste  $\text{R}^{17}$ ) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder ein Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten

55 Lösungsmittel (wie beispielsweise Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Resten  $\text{R}^{17}$  werden beispielsweise entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle mit Wasser umgesetzt.

Die genaue räumliche Struktur der Aluminoxane IIa und IIb ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetz-

ter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan insbesondere der Formel IIa und/oder IIb vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert. Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen.

5 Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösungsmenge. Das Metallocen kann in der gleichen

10 Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von  $10^{-4}$  - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierung beträgt wenige Sekunden bis 60 Stunden, vorzugsweise 1 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78 bis 100°C, vorzugsweise 0 bis 70°C.

Mit Hilfe des Metallocens kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt mindestens eines der in der Polymerisation eingesetzte Olefine verwendet.

15 Das Metallocen kann auch auf einen Träger aufgebracht werden. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien, wie beispielsweise Magnesiumchlorid. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polymerpulver, insbesondere Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

20 Vorzugsweise wird der Cokatalysator, z. B. das Aluminoxan, auf einen Träger wie beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan, andere anorganische Trägermaterialien oder auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form aufgebracht und dann mit dem Metallocen umgesetzt. Alternativ wird das Metallocen und der Cokatalysator in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und dann auf den Träger aufgebracht. Das Lösungsmittel kann dann wieder entfernt werden.

25 Als anorganische Träger können Oxide eingesetzt werden, die flammenpyrolytisch durch Verbrennung von Element-Halogeniden in einer Knallgas-Flamme erzeugt wurden, oder als Kieselgele in bestimmten Korngrößen-Verteilungen und Kornformen herstellbar sind.

Die Herstellung des geträgerten Cokatalysators kann beispielsweise wie in EP 92 107 331.8 beschrieben in der folgenden Weise in einem Edelstahl-Reaktor in explosionsgeschützter Ausführung mit einem Umpumpystem der Druckstufe 60 bar, mit Inertgasversorgung, Temperierung durch Mantelkühlung und zweitem Kühlkreislauf über einen Wärmetauscher am Umpumpystem erfolgen. Das Umpumpystem saugt den Reaktorinhalt über einen Anschluß im Reaktorboden mit einer Pumpe an und drückt ihn in einen Mischer und durch eine Steigleitung über einen Wärmetauscher in den Reaktor zurück. Der Mischer ist so gestaltet, daß sich in dem Zulauf ein verengter Rohrquerschnitt befindet, wo eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit entsteht, und in dessen Turbulenzzone und entgegen der Strömungsrichtung eine dünne Zuleitung geführt ist, durch welche - getaktet - jeweils eine definierte Menge Wasser unter 40 bar Argon eingespeist werden kann. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt über einen Probennehmer am Umpumpkreislauf.

Im Prinzip sind jedoch auch andere Reaktionen und technische Ausführungsformen geeignet.

30 Im vorstehend beschriebenen Reaktor mit 16 dm<sup>3</sup> Volumen werden 5 dm<sup>3</sup> Decan unter Inertbedingungen vorgelegt. 0,5 dm<sup>3</sup> (= 5,2 mol) Trimethylaluminium werden bei 25°C zugefügt. Danach werden 350 g Kieselgel Grace/Davison 948, welche vorher bei 600°C in einem Argonfließbett getrocknet wurden, durch einen Feststofftrichter in den Reaktor eindosiert und mit Hilfe des Rührers und des Umpumpsystems homogen verteilt. Eine Gesamtmenge von 76,5 g Wasser wird in Portionen von 0,1 cm<sup>3</sup> während 3,25 h jeweils alle 15 s in den Reaktor gegeben. Der Druck, herrührend vom Argon und den entwickelten Gasen, wird durch ein Druckregelventil konstant bei 10 bar gehalten. Nachdem alles Wasser eingebracht worden ist, wird das Umpumpystem abgeschaltet und das Rühren noch 5 h bei 25°C fortgesetzt.

Der in dieser Weise hergestellte geträgerte Cokatalysator "FMAO auf SiO<sub>2</sub>" wird als eine 10 %ige Suspension in n-Decan eingesetzt. Der Aluminiumgehalt ist 1,06 mmol Al pro cm<sup>3</sup> Suspension. Der isolierte Feststoff enthält 20 Gew.-% Aluminium, das Suspensionsmittel enthält 0,1 Gew.-% Aluminium.

45 Weitere Möglichkeiten der Herstellung eines geträgerten Cokatalysators sind beispielsweise in EP 92 107 331.8 beschrieben.

Danach wird das erfundungsgemäße Metallocen auf den geträgerten Cokatalysator aufgebracht, indem das gelöste Metallocen mit dem geträgerten Cokatalysator gerührt wird. Das Lösemittel wird entfernt und durch einen Kohlenwasserstoff ersetzt, in dem sowohl Cokatalysator als auch das Metallocen unlöslich sind.

50 Die Reaktion zu dem geträgerten Katalysatorsystem erfolgt bei einer Temperatur von -20°C bis + 120°C, bevorzugt 0 - 100°C, besonders bevorzugt bei 15 bis 40°C. Das Metallocen wird mit dem geträgerten Cokatalysator in der Weise umgesetzt, daß der Cokatalysator als Suspension mit 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt mit 5 bis 20 Gew.-% in einem aliphatischen, inerten Suspensionsmittel wie n-Decan, Hexan, Heptan, Dieselöl mit einer Lösung des Metallocens in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol, Hexan, Heptan, Dichlormethan oder mit dem feingemahlenen Feststoff des Metallocens zusammengebracht wird. Umgekehrt kann auch eine Lösung des Metallocens mit dem Feststoff des Cokatalysa-

tors umgesetzt werden.

Die Umsetzung erfolgt durch intensives Mischen, beispielsweise durch Verrühren bei einem molaren Al/M<sup>1</sup>-Verhältnis von 100/1 bis 10000/1, bevorzugt 100/1 bis 3000/1, sowie einer Reaktionszeit von 5 bis 600 Minuten, bevorzugt 10 bis 120 Minuten, besonders bevorzugt 10 bis 60 Minuten unter inerten Bedingungen.

5 Im Laufe der Reaktionszeit zur Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems treten insbesondere bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Metallocene mit Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich Veränderungen in der Farbe der Reaktionsmischung auf, an deren Verlauf sich der Fortgang der Reaktion verfolgen lässt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die überstehende Lösung abgetrennt, beispielsweise durch Filtration oder Dekantieren. Der zurückbleibende Feststoff kann 1- bis 5-mal mit einem inertem Suspensionsmittel wie Toluol, n-Decan, Hexan, Dieselöl, Dichlormethan zur Entfernung löslicher Bestandteile im gebildeten Katalysator, insbesondere zur Entfernung von nicht umgesetzten und damit löslichem Metallocen, gewaschen werden.

10 Das so hergestellte geträgte Katalysatorsystem kann im Vakuum getrocknet als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inertem Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden. Inerte Suspensionsmittel sind die vorgenannten Suspensionsmittel oder wachsartige Kohlenwasserstoffe.

15 Erfindungsgemäß können an Stelle oder neben eines Aluminoxans Verbindungen der Formeln R<sup>18</sup><sub>x</sub>NH<sub>4-x</sub>BR<sup>19</sup><sub>4-x</sub>, R<sup>18</sup><sub>x</sub>PH<sub>4-x</sub>BR<sup>19</sup><sub>4-x</sub>, R<sup>18</sup><sub>3</sub>CBR<sup>19</sup><sub>4-x</sub>, BR<sup>19</sup><sub>3</sub> als geeignete Cokatalysatoren verwendet werden. In diesen Formeln bedeutet x eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 3, die Reste R<sup>18</sup> sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl oder 2 Reste R<sup>18</sup> bilden zusammen mit dem sie verbindenden Atom einen Ring, und die Reste R<sup>19</sup> sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stehen für C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor substituiert sein kann.

20 Insbesondere steht R<sup>18</sup> für Ethyl, Propyl oder Phenyl und R<sup>19</sup> für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bistrifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl oder Toly (vgl. EP-A 277 003, EP-A 277 004 und EP-A 426 638).

Bei Verwendung der obengenannten Cokatalysatoren besteht der eigentliche (aktive) Polymerisationskatalysator 25 aus dem Reaktionsprodukt von Metallocen und mindestens einem der Cokatalysatoren. Daher wird zunächst dieses Reaktionsprodukt bevorzugt außerhalb des Polymerisationsreaktors in einem separaten Schritt unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels hergestellt.

Prinzipiell ist als Cokatalysator erfindungsgemäß jede Verbindung geeignet, die aufgrund ihres Lewis-Acidität das neutrale Metallocen in ein Kation überführen und dieses stabilisieren kann ("labile Koordination"). Darüberhinaus soll 30 der Cokatalysator oder das aus ihm gebildete Anion keine weiteren Reaktionen mit dem gebildeten Metallocenkation eingehen (vgl. EP-A 427 697).

Zur Entfernung von im Olefinmonomer vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triisobutylaluminum oder Triethylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem 35 mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

Erfindungsgemäß ist ein Copolymer mit einer Viskositätszahl (VZ) > 200, bevorzugt > 250 und besonders bevorzugt > 300 cm<sup>3</sup>/g vorgesehen. Das erfindungsgemäße Copolymer enthält 99,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer Propyleneinheiten, bevorzugt 98,5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 97,5 bis 50 Gew.-% Propyleninheiten. Entsprechend betragen die Gehalte an Comonomereinheiten 0,5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 60 Gew.-% besonders bevorzugt 2,5 bis 50 Gew.-%. Die Comonomereinheiten leiten sich von Ethylen oder Olefinen mit mindestens 4 C-Atomen der Formel R<sup>a</sup>-CH = CH-R<sup>b</sup> ab, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wie einen C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylrest bedeuten, oder R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring mit 4 bis 12 C-Atomen bilden. Beispiele für solche Comonomeren sind 40 1-Olefine wie Ethylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder Ethyldennorbornen.

Ganz besonderes bevorzugt setzen sich statische Copolymere aus 1,5 bis 15 Gew.-% Comonomer und 98,5 bis 45 85 Gew.-% Propylen zusammen, während Kautschuke Comonomerengehalte von 20 bis 60 Gew.-% und Propylengehalte von 80 bis 40 Gew.-% aufweisen. Terpolymere können noch bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-% der Dienkomponente enthalten.

Solche Kautschuke oder Terpolymere weisen Viskositätszahlen (VZ) von > 200, bevorzugt > 250 und besonders 50 bevorzugt > 300 cm<sup>3</sup>/g auf. Statistische Copolymere mit C<sub>2</sub>-Gehalten > 4 Gew.-% weisen VZ-Werte von > 250 und bevorzugt > 300 cm<sup>3</sup>/g auf. Statistische Copolymere mit C<sub>2</sub>-Gehalten von 1,5 bis 4 Gew.-% weisen VZ-Werte > 350 cm<sup>3</sup>/g auf.

Erfindungsgemäß ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines Copolymers vorgesehen. Dazu kann bei einer Temperatur von 50 bis 200°C, bevorzugt 55 bis 150°C, besonders bevorzugt bei 60 bis 150°C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, bevorzugt 2 bis 80 bar, besonders bevorzugt 20 bis 64 bar in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, einstufig oder mehrstufig, in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems polymerisiert werden.

Die Copolymerisation kann in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase kontinuierlich oder diskontinuierlich ein oder mehrstufig bei einer Temperatur von 50 bis 200°C, vorzugsweise 5 bis 150°C, besonders bevorzugt 60 bis 150°C durchgeführt werden. Copolymerisiert werden Propylen und Olefine, die sich von Ethylen oder Olefinen mit mindestens

## EP 0 776 913 A2

4 C-Atomen der Formel  $R^a\text{-CH} = \text{CH-}R^b$  ableiten, wobei  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen wie einen Alkylrest bedeuten, oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring mit 4 bis 12 C-Atomen bilden. Ferner sind als Olefine auch Diene einsetzbar,  $R^a$  oder  $R^b$  bedeutet in diesem Fall ein  $C_2$  bis  $C_{12}$ -Alken und  $R^a$  und  $R^b$  können auch hier zyklisch verbunden sein. Beispiele für solche Diene sind Ethylennorbornen, Norbornadien, Dicyclopentadien, 1,4-Hexadien oder Butadien. Bevorzugt werden solche Diene zur Copolymerisation mit Propylen und einem weiteren Olefin verwendet.

Beispiele für Olefine als Comonomere sind 1-Olefine wie Ethylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen. Insbesondere werden Propylen und Ethylen polymerisiert, im Falle einer Terpolymerherstellung werden Propylen, Ethylen und Ethylennorbornen bevorzugt polymerisiert.

Als Molmassenregeler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

Dabei wird das Metallocen in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen verwendet. Die anderen genannten Cokatalysatoren werden in etwa äquimolaren Mengen zum Metallocen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Propan, Butan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt. Weiterhin kann eine Benzin bzw. hydrierte Dieselölfaktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren, gasförmig oder flüssig zudosiert.  
Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Vor der Zugabe des Katalysators, insbesondere des geträgerten Katalysatorsystems (aus einem erfindungsgemäßem Metallocen und einem geträgerten Cokatalysator oder aus einem erfindungsgemäßen Metallocen und einer aluminiumorganischen Verbindung auf einem Polymerpulver in feinverteilter Form), kann zusätzlich eine andere Aluminiumalkylverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,1 mmol Al pro kg Reaktorinhalt. Dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M<sup>1</sup>-Verhältnis klein gewählt werden.

Grundsätzlich ist jedoch der Einsatz weiterer Substanzen zur Katalyse der Copolymerisationsreaktion nicht erforderlich, d.h. die erfindungsgemäßen Systeme können als alleinige Katalysatoren für die Olefincopolymerisation verwendet werden, insbesondere sind keine Stereoregulatoren (Donoren) erforderlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß mit ihm im technisch besonders interessanten Temperaturbereich von 65 bis 150°C hochmolekulare Propylenkopolymeren herstellbar sind. Insbesondere sind dadurch hochmolekulare statistische Copolymeren mit höherem Comonomerengehalt zugänglich, die sich durch hohe Transparenz und geringe extrahierbare Anteile auszeichnen und Kautschuk, die unter industriell sinnvollen Polymerisationstemperaturen von > 50°C mit ihrer Molmasse auf einem sehr hohen Niveau liegen und Viskositätszahlen von > 200 cm<sup>3</sup>/g aufweisen.

Erfindungsgemäß ist die Verwendung von mindestens einer erfindungsgemäßen Katalysatorkomponente oder mindestens eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems zur Herstellung von hochmolekularen Copolymeren vorgesehen.

Erfindungsgemäß ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymeren zur Herstellung von hochtransparenten, steifen Formkörpern, insbesondere im Dünnwandspritzguß, hochtransparenten steifen Folien, hochmolekularem Kautschuk mit tiefer Glastemperatur, hochpolymeren, hochschlagfähigen Blockcopolymeren, hochmolekularen statistischen Copolymeren mit geringen extrahierbaren Anteilen für den Einstatz im Lebensmittelverpackungsbereich vorgesehen.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Alle Glasgeräte wurden im Vakuum ausgeheizt und mit Argon gespült. Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Schlenkgefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden unter Argon jeweils frisch über Na/K-Legierung destilliert und in Schlenkgefäßen aufbewahrt.

Es bedeuten:

VZ	= Viskositätszahl in cm <sup>3</sup> /g
M <sub>w</sub>	= Molmassengewichtsmittel in g/mol (ermittelt durch Gelpermeationschromatographie)

$M_w/M_n$	= Molmassendispersität
Schmp.	= Schmelzpunkt in °C (ermittelt mit DSC, 20°C/min. Aufheiz/Abkühlgeschwindigkeit)
MFI 230/2.16	
MFI 230/5	= Schmelzindex, gemessen nach DIN 53 735.

5

I. Synthese der in den Polymerisationsbeispielen verwendeten Metallocene I (die eingesetzten Edukte sind kommerziell erhältlich) beziehungsweise des für die Vergleichsversuche verwendete nicht erfundungsgemäße Metallocens (5) (Beispiel A):

10 Beispiel A:

Rac-Dimethylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid (5)

1. ( $\pm$ )-2-(2-Phenyl-benzyl)propionsäure (1).

Zu 6,5 g (0,285 mol) Natrium in 160 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O-freiem EtOH wurden bei Raumtemperatur 48,6 g (0,279 mol)

15

Diethylmethylmalonat zugetropft. Anschließend wurden 70,4 g (0,285 mol) 2-Phenyl-benzylbromid in 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O-freiem EtOH zugetropft und der Ansatz 3 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wurde abgezogen und der Rückstand mit 200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase mit NaCl gesättigt und 2mal mit je 200 cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die mit den Extrakten vereinigte organische Phase wurde getrocknet (MgSO<sub>4</sub>).

20

Der nach Abziehen des Lösemittels verbliebene Rückstand wurde in 500 cm<sup>3</sup> EtOH und 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O aufgenommen und mit 56 g (1 mol) KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 500 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O aufgenommen und mit konzentrierter wäßriger HCl bis pH 1 angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und am Kugelrohr 30 min unter starkem Aufschäumen auf 250°C erhitzt. Man erhielt 58,3 g (85 %) 1 als zähflüssiges Öl.

25

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 11,7 (s, 1H, COOH), 7,1-7,5 (m, 9H, Arom. H), 2,3-3,2 (m, 3H, CH u. CH<sub>2</sub>), 0,9 (d, 3H, CH<sub>3</sub>).

2. ( $\pm$ )-2-Methyl-4-phenyl-indan-1-on (2)

30

Eine Lösung von 58 g (0,242 mol) 1 in 60 cm<sup>3</sup> (0,83 mol) Thionylchlorid wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde bei 10 mbar entfernt und der ölige Rückstand durch mehrmaliges Lösen in je 100 cm<sup>3</sup> Toluol und Abziehen im Vakuum von anhaftenden Resten Thionylchlorid befreit.

35

Das Säurechlorid wurde in 150 cm<sup>3</sup> Toluol aufgenommen und bei 10°C zu einer Suspension von 48 g (0,363 mol) AlCl<sub>3</sub> in 400 cm<sup>3</sup> Toluol getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde das Gemisch noch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 500 g Eis gegossen und mit konzentrierter wäßriger HCl bis pH 1 angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase 3mal mit je 100 cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-, gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen und danach getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Es wurden 50,4 g (93 %) 2 erhalten, das ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wurde.

40

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,2-7,8 (m, 8H, arom. H), 3,3 (dd, 1H,  $\beta$ -H), 2,5-2,9 (m, 2H,  $\alpha$ - und  $\beta$ -H), 1,3 (d, 3H, CH<sub>3</sub>).

3. 2-methyl-7-phenyl-inden (3)

45

50 g (0,226 mol) 2 wurden in 450 cm<sup>3</sup> THF/MeOH (2:1) gelöst und bei 0°C unter Röhren portionsweise mit 12,8 g (0,34 mol) Natriumborhydrid versetzt und 18 h weiter gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis gegossen und mit konzentrierter HCl bis pH 1 versetzt und mehrmals mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-, NaCl-Lösung gewaschen und danach getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung in 1 dm<sup>3</sup> Toluol aufgenommen, mit 2 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 2 h zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit 200 cm<sup>3</sup> gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Filtration über 500 g Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt. Es wurden 42 g (90 %) 3 als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,0-7,6 (m, 8H, arom. H), 6,5 (m, 1H, H-C(3)), 3,4 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,1 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

50

4. Dimethylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)silan (4)

55

Eine Lösung von 15 g (72,7 mmol) 3 in 200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem Toluol und 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem THF wurden bei Raumtemperatur unter Argon mit 29 cm<sup>3</sup> (73 mmol) einer 2,5 M Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt und 1 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde der Ansatz auf 0°C gekühlt und mit 4,7 g (36,4 mmol) Dimethylchlorosilan versetzt. Das Gemisch wurde 1 h auf 80°C erhitzt und anschließend auf 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O gegossen. Es wurde mehrmals mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Das nach Abziehen des Lösemittels im Vakuum verbliebene Rohprodukt wurde an 300 g Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) chroma-

tographiert. Es wurden 12,0 g (70 %) 4 erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 Mhz, CDCl<sub>3</sub>): 7,10-7,70 (m, 16H, arom. H), 6,80 (m, 2H, H-C(3)), 3,80 (s, 2H, H-C(1)), 2,20 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), -0,20 (m, 6H, CH<sub>3</sub>Si).

5       5. Rac-Dimethylsilyl bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid (5)

Eine Lösung von 6,0 g (12,9 mmol) 4 in 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem Toluol wurde unter Argon bei Raumtemperatur mit 10,6 cm<sup>3</sup> (26 mmol) einer 2,5 M-Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Suspension des Dilithiosalzes auf -25°C abgekühlt und mit 3,2 g (13,6 mmol) Zirkoniumtetrachlorid versetzt. Man erwärmte den Ansatz innerhalb 1 h auf Raumtemperatur, rührte ihn noch 1 h und filtrierte dann über eine G3-Fritte. Der Rückstand wurde mit 50 cm<sup>3</sup> Toluol extrahiert und die vereinigten Filtrate im Vakuum einer Ölzpumpe vom Lösemittel befreit. Man erhielt 9,0 g des Metallocens als Mischung der racemischen und der meso-Form im Verhältnis 1:1 in Form eines gelben Pulvers. Das reine Racemat (5) konnte durch mehrfaches Verrühren der Rohmischung mit je 20 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid gewonnen werden, wobei das Racemat als gelbes Kristallpulver zurückblieb und die meso-Form ausgewaschen wurde. Man erhielt 2,74 g (33 %) des reinen Racemats.

<sup>1</sup>H-NMR (300 Mhz, CDCl<sub>3</sub>): 7,0-7,7 (m, 16H, arom. H), 6,9 (s, 2H, H-C(3)), 2,2 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,3 (m, 6H, CH<sub>3</sub>Si). Molmasse: 626 M<sup>+</sup>, korrektes Zerfalls muster.

Beispiel B:

20      rac-Dimethylsilandiyl bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid (12)

1. 2-(1-Naphthyl)-toluol (6)

13,9 g (0,57 mol) Magnesium-Späne wurden mit 150 ml H<sub>2</sub>O-freiem Et<sub>2</sub>O überschichtet und die Grignard-Reaktion mit 5 g 2-Bromtoluol und einigen Körnchen Jod zum Anspringen gebracht. Anschließend wurden 93 g (0,57 mol) 1-Bromtoluol in 450 ml H<sub>2</sub>O-freiem Et<sub>2</sub>O so zugetropft, daß die Reaktionsmischung am Sieden gehalten wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde noch solange zum Sieden erhitzt, bis das Magnesium vollständig umgesetzt war.

Die Grignard-Lösung wurde anschließend zu einer Lösung von 118 g (0,57 mol) 1-Bromnaphthalin und 3,5 g Bis(triphenylphosphin)nickeldichlorid in 800 cm<sup>3</sup> Toluol getropft, so daß die Innentemperatur 50°C nicht überstieg. Anschließend wurde noch 3 h zum Rückfluß erhitzt, mit 500 ml 10 %iger wäßriger HCl versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase im Vakuum vom Lösemittel befreit. Nach Filtration über Kieselgel (Hexan) wurde 115 g (92 %) 6 als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 Mhz, CDCl<sub>3</sub>): 7,2-8,0 (m, 11H, arom. H), 2,0 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

35      2. 2-(1-Naphthyl)-benzylbromid (7)

114 g (0,52 mol) 6 und 103 g (0,58 mol) N-Bromsuccinimid wurden bei Raumtemperatur in 2000 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 3 g Azobisisobutyronitril versetzt und 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Succinimid wurde abfiltriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Filtration über 1000 g Kieselgel (Hexan/Methylenchlorid 9:1) gereinigt. Es wurden 141 g (82 %) 7 als farbloses, tränkreizendes Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 Mhz, CDCl<sub>3</sub>): 7,1-8,0 (m, 11H, arom. H), 4,2 (q, 2H, CH<sub>2</sub>Br).

3. (±)-2-(2(1-naphthyl)benzyl)propionsäure (8)

Zu 10 g (0,43 mmol) Natrium in 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O-freiem EtOH werden bei Raumtemperatur 75 g (0,43 mmol) Methylmalonsäuredimethylester gelöst in 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O-freiem EtOH zugetropft. Anschließend wurden 140 g (0,43 mmol) 7 in 200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O-freiem EtOH zugetropft und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur wurden 85 g (1,3 mol) KOH gelöst in 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O zugesetzt und weitere 4 h zum Rückfluß erhitzt. Die Lösemittel wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand bis zur vollständigen Lösung mit H<sub>2</sub>O versetzt und mit konzentrierter wäßriger HCl bis pH 1 angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und 1 h auf 130°C erhitzt. Man erhielt 96 g (77 %) 8 als zähflüssiges Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 10,1 (s, 1H, COOH), 6,9-8,0 (m, 11H, arom. H), 2,3-3,0 (m, 3H, CH<sub>2</sub> und CH), 0,8 (d, 3H, CH<sub>3</sub>).

4. (±)-2-Methyl-4-(1-naphthyl)-1-indanon (9)

Eine Lösung von 96 g (0,33 mol) 8 in 37 cm<sup>3</sup> (0,5 mol) Thionylchlorid wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde bei 10 mbar entfernt und der ölige Rückstand durch mehrmaliges Lösen in je 100 cm<sup>3</sup> Toluol und Abziehen im Vakuum von anhaftenden Resten Thionylchlorid befreit.

Das Säurechlorid wurde in 200 cm<sup>3</sup> Toluol aufgenommen und bei 10°C zu einer Suspension von 44 g (0,33 mol) AlCl<sub>3</sub> in 1000 cm<sup>3</sup> Toluol getropft und 3 h auf 80°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 1000 g Eis

gegossen und mit konz. wäßriger HCl bis pH 1 angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase 3mal mit je 200 cm<sup>3</sup> Methylenechlorid nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-, gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen und anschließend getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Chromatographie an 1000 g Kieselgel (Hexan/Methylenechlorid) wurden 12 g (13 %) 9 erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,3-8,0 (m, 10H, arom. H), 2,2-3,2 (m, 3H, CH<sub>2</sub> und CH), 1,2 (d, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 5. 2-Methyl-7-(1-naphtyl)inden (10)

Zu einer Lösung von 12 g (44 mmol) 9 in 100 cm<sup>3</sup> THF/Methanol 2:1 wurden bei 0°C 1,3 g (33 mmol) NaBH<sub>4</sub> zugesetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 g Eis gegossen, mit konz. wäßriger HCl bis pH 1 versetzt und mehrmals mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-, gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen und anschließend getrocknet (MgSO<sub>4</sub>).

Das Rohprodukt wurde in 200 cm<sup>3</sup> Toluol aufgenommen, mit 0,5 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 2 h am Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde 3mal mit 50 cm<sup>3</sup> gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration über 200 g Kieselgel (Hexan/Methylenechlorid) wurden 10 g (86 %) 10 als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,0-8,0 (m, 10H, arom. H), 6,6 (m, 1H, CH), 3,0 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,0 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 6. Dimethylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)silan (11)

Eine Lösung von 10 g (38 mmol) 10 in 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem Toluol und 5 ml H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem THF wurden bei Raumtemperatur mit 14,4 cm<sup>3</sup> (50 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und 2 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde die gelbe Suspension auf 0°C gekühlt und mit 2,5 g (19 mmol) Dimethyl-dichlorsilan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde noch 1 h auf 80°C erhitzt und anschließend mit 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O gewaschen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Heptan bei -20°C umkristallisiert.

Es wurde 8,2 g (75 %) 11 als farblose Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,2-8,1 (m, 20H, arom. H), 6,4 (m, 2H, H-C(3)), 4,0 (m, 2H, H-C(1)), -0,1 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Si).

### 7. rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid (12)

Eine Lösung von 8,0 g (14 mmol) 11 in 70 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem Et<sub>2</sub>O wurden unter Argon bei Raumtemperatur mit 10,5 cm<sup>3</sup> einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und anschließend 3 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem Hexan über eine G3-Schlenkritte filtriert, mit 50 ml H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem Hexan nachgewaschen und getrocknet (0,1 mbar, RT).

Das Dilithiosalz wurde bei -78°C zu einer Suspension von 3,2 g (14 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 80 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid gegeben und im Verlauf von 18 h unter magn. Röhren auf Raumtemperatur erwärmt. Der Ansatz wurde über eine G3-Fritte filtriert und der Rückstand portionsweise mit insgesamt 400 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid nach-extrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösemittel befreit und aus Methylenchlorid umkristallisiert. Es wurden 1,5 g (15 %) der racemischen und der meso-Form im Verhältnis 1:1 erhalten. Durch erneutes Umkristallisieren aus Methylenchlorid wurde der racemische Komplex in Form gelber Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,0-8,0 (m, 22H, arom. H), 6,5 (s, 2H, H-C(3)), 2,2 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,3 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Si). Massenspektrum 729 m<sup>+</sup>, korrektes Zerfalls muster.

#### Beispiel C:

### rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid (19)

#### 1. 2-(2-Naphthyl)-toluol (13)

14 g (0,57 mol) Magnesium-Späne wurden mit 150 ml H<sub>2</sub>O-freiem Et<sub>2</sub>O überschichtet und die Grignard-Reaktion mit 5 g 2-Bromtoluol und einigen Körnchen Jod zum Anspringen gebracht. Anschließend wurden 95 g (0,58 mol) Bromtoluol in 450 ml H<sub>2</sub>O-freiem Et<sub>2</sub>O so zugetropft, daß die Reaktionsmischung am Sieden gehalten wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde noch solange zum Sieden erhitzt, bis das Magnesium vollständig umgesetzt war.

Die Grignard-Lösung wurde anschließend zu einer Lösung von 120 g (0,57 mol) 2-Bromnaphthalin und 3,5 g Bis(triphenylphosphin)nickelchlorid in 800 cm<sup>3</sup> Toluol getropft, so daß die Innentemperatur 50°C nicht überstieg. Anschließend wurde noch 3 h zum Rückfluß erhitzt, mit 500 ml 10 %iger wäßriger HCl versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase im Vakuum vom Lösemittel befreit. Nach Filtration über Kieselgel (Hexan) wurden 107 g (87 %) 13 als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,0-7,9 (m, 11H, arom. H), 1,9 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 2. 2-(2-Naphthyl)benzylbromid (14)

105 g (0,48 mol) 13 und 90 g (0,5 mol) N-Bromsuccinimid wurde bei Raumtemperatur in 2000 cm<sup>3</sup> Tetrachlor-

kohlenstoff gelöst, mit 3 g Azobisisoburyronitril versetzt und 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Succinimid wurde abfiltriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Filtration über 1000 g Kieselgel (Hexan/Methylenchlorid 9:1) gereinigt. Es wurden 112 g (79 %) 14 als farbloses, tränenreizendes Öl erhalten.  
<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,9-8,0 (m, 11H, arom. H), 4,1 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br).

5

### 3. (±)-2-(2-(naphthyl)benzyl)-propionsäure (15)

Zu 8,5 g (0,37 mmol) Natrium in 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O-freiem EtOH wurden bei Raumtemperatur 70 g (0,37 mmol) Methyl-malonsäurediethylester gelöst in 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O-freiem EtOH zugetropft. Anschließend wurden 110 g (0,37 mmol) 14 in 200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O-freiem EtOH zugetropft und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur wurden 62 g (1,1 mol) KOH gelöst in 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O zugesetzt und weitere 4 h zum Rückfluß erhitzt. Die Lösemittel wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand bis zur vollständigen Lösung mit H<sub>2</sub>O versetzt und mit konzentrierter wäßriger HCl bis pH 1 angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und 1 h auf 130°C erhitzt. Man erhielt 90 g (84 %) 15 als zähflüssiges Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 10,9 (s, 1H, COOH), 7,0-8,1 (m, 11H, arom. H), 2,3-3,0 (m, 3H, CH<sub>2</sub> und CH), 1,0 (d, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 4. (±)-2-Methyl-4-(2-naphthyl)-1-indanon (16)

Eine Lösung von 89 g (0,31 mol) 15 in 37 cm<sup>3</sup> (0,5 mol) Thionylchlorid wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde bei 10 mbar entfernt und der ölige Rückstand durch mehrmaliges Lösen in je 100 cm<sup>3</sup> Toluol und Abziehen im Vakuum von anhaftenden Resten Thionylchlorid befreit.

Das Säurechlorid wurde in 200 cm<sup>3</sup> Toluol aufgenommen und bei 10°C zu einer Suspension von 44 g (0,33 mol) AlCl<sub>3</sub> in 1000 cm<sup>3</sup> Toluol getropft und 3 h auf 80°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 1000 g Eis gegossen und mit konz. wäßriger HCl bis pH 1 angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase 3mal mit je 200 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-, gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen und anschließend getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Chromatographie an 1000 g Kieselgel (Hexan/AeOEt) wurden 27 g (33 %) 16 erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,1-8,0 (m, 10H, arom. H), 2,2-3,3 (m, 3H, CH<sub>2</sub> und CH), 1,1 (d, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 5. 2-Methyl-7-(2-naphthyl)inden (17)

Zu einer Lösung von 27 g (100 mmol) 16 in 200 cm<sup>3</sup> THF/Methanol 2:1 wurden bei 0°C 3,8 g (100 mmol) NaBH<sub>4</sub> zugesetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 g Eis gegossen, mit konz. wäßriger HCl bis pH 1 versetzt und mehrmals mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-, gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen und anschließend getrocknet (MgSO<sub>4</sub>).

Das Rohprodukt wurde in 500 cm<sup>3</sup> Toluol aufgenommen, mit 1,5 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 2 h am Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde 3mal mit 50 cm<sup>3</sup> gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration über 200 g Kieselgel (Hexan/Methylenchlorid) wurden 18,4 g (72 %) 17 als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,0-8,0 (m, 10H, arom. H), 6,6 (m, 1H, CH), 3,0 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,0 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

40

### 6. Dimethylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)indenyl)silan (18)

eine Lösung von 18 g (70 mmol) 17 in 70 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem Toluol und 4 ml H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem THF wurden bei Raumtemperatur mit 26 cm<sup>3</sup> (70 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und 2 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde die gelbe Suspension auf 0°C gekühlt und mit 4,5 g (35 mmol) Dimethyldichlorsilan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde noch 1 h auf 80°C erhitzt und anschließend mit 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O gewaschen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Heptan bei -20°C umkristallisiert. Es wurden 19,8 g (54 %) 18 als farblose Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,0-8,1 (m, 20H, arom. H), 6,4 (m, 2H, H-C(3)), 4,0 (m, 2H, H-C(1)), -0,1 (1, 6H, CH<sub>3</sub>Si).

50

### 7. rac-Dimethylsilanilyl bis(2-methyl-4-(2-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid (19)

Eine Lösung von 10,5 g (19 mmol) 18 in 70 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem Et<sub>2</sub>O wurden unter Argon bei Raumtemperatur mit 13,6 cm<sup>3</sup> einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und anschließend 3 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem Hexan über eine G3-Schlenkritte filtriert, mit 50 ml H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-freiem Hexan nachgewaschen und getrocknet (0,1 mbar, RT).

Das Dilithiosalz wurde bei -78°C zu einer Suspension von 4,2 g (18 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 80 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid gegeben und im Verlauf von 18 h unter magn. Röhren auf Raumtemperatur erwärmt. Der Ansatz wurde über eine G3-Fritte filtriert und der Rückstand portionsweise mit insgesamt 400 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösemittel befreit und aus Methylenchlorid umkristallisiert.

siert. Es wurden 3,1 g (23 %) der racemischen und der meso-Form im Verhältnis 1:1 erhalten. Durch erneutes Umkristallisieren aus Methylenechlorid wurde der racemische Komplex in Form gelber Kristalle erhalten.  
 $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,0-8,0 (m, 22H, arom. H), 6,9 (s, 2H, H-C(3)), 2,2 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,3 (s, 6H  $\text{CH}_3\text{Si}$ ). Massenspektrum: 729  $\text{M}^+$ , korrektes Zerfalls muster.

5

## Beispiel D:

Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)zirkoniumdichlorid (24)

## 1. 2-(2'-(9'-Phenanthryl)benzyl)-propionsäure (20)

Zu 23 g (1,0 mol) Natrium in 500  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ -freiem EtOH wurden bei Raumtemperatur 174 g (1,0 mol) Methylmalonsäurediethylester zugetropft. Anschließend wurden 347 g (1,0 mol) 2-(9-Phenanthryl)benzylbromid zuge-tropft und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur wurden 168 g (3 mol) KOH gelöst in 600  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$  zugesetzt und weitere 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das EtOH wurde abdestilliert und der Rückstand bis zur vollständigen Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und anschließend mit konzentrierter wässr. HCl bis pH 1 angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und 1 h auf 130°C erhitzt. Man erhielt 286 g (84 %) 2-(2'-(9'-Phenanthryl)benzyl)propionsäure als Feststoff.

10

## 2. 2-Methyl-4-(9'-phenanthryl)-1-indanon (21)

Eine Lösung von 200 g (0,59 mol) 2-(2'-(9'-Phenanthryl)benzyl)propionsäure in 81  $\text{cm}^3$  (1,2 mol) Thionylchlorid wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde bei 10 mbar entfernt und das Säurechlorid in 600  $\text{cm}^3$  Toluol aufgenommen. Die Lösung wurde bei 10°C zu einer Suspension von 86 g (0,64 mol)  $\text{AlCl}_3$  in 1100  $\text{cm}^3$  Toluol getropft und 1 h auf 80°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 2000 g Eis gegossen und mit konz. wässr. HCl bis pH 1 angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase 3 mal mit je 200  $\text{cm}^3$  Methyl-tert.-butylether nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässr.  $\text{NaHCO}_3^-$ , gesättigter wässr. NaCl-Lösung gewaschen und anschließend getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Es wurden 151 g (56 %) 2-Methyl-4-(9'-phenanthryl)-1-indanon erhalten, das ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wurde.

15

## 3. 2-Methyl-7-(9'-phenanthryl)inden (22)

Eine Lösung von 100 g (0,31 mol) 2-Methyl-4-(9'-phenanthryl)-1-indanon in 1000  $\text{cm}^3$  THF/Methanol 2:1 wurde bei 0°C portionsweise mit 11,7 g (0,31 mol)  $\text{NaBH}_4$  versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 1000 g Eis gegossen, mit konz. wässr. HCl bis pH 1 versetzt und mehrmals mit Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässr.  $\text{NaHCO}_3^-$ , gesättigter wässr. NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in 1000  $\text{cm}^3$  Toluol aufgenommen, mit 3 g p-Toluolsulfinsäure versetzt und 2 h am Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 mal mit 250  $\text{cm}^3$  gesättigter wässr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Chromatographie über Kieselgel (Hexan) wurden 64 g (68 %) 2-Methyl-7-(9'-phenanthryl)inden als farbloses Öl erhalten.

20

25

30

35

40

45

50

55

## 4. Dimethylbis(2-methyl-4-(9'-phenanthryl)indenyl)silan (23)

Eine Lösung von 25 g (81 mmol) 2-Methyl-7-(9'-phenanthryl)inden in 250  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{O}_2$ -freiem Toluol und 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{O}_2$ -freiem THF wurden bei Raumtemperatur mit 30  $\text{cm}^3$  (81 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und 2 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde die gelbe Suspension auf 0°C gekühlt und mit 5,1 g (40 mmol) Dimethyldichlorsilan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde noch 1 h auf 80°C erhitzt und anschließend mit 200  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Kristallisation (Hexan) gereinigt. Es wurden 13,2 g (49 %) Dimethylbis(2-methyl-4-(9'-phenanthryl)indenyl)silan als farbloser Feststoff erhalten.

## 5. Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(9'-phenanthryl)indenyl)zirkoniumdichlorid (24)

Eine Lösung von 10 g (15 mmol) Dimethylbis(2-methyl-4-(9'-phenanthryl)indenyl)silan in 50  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{O}_2$ -freiem  $\text{Et}_2\text{O}$  wurden unter Argon bei Raumtemperatur mit 11  $\text{cm}^3$  einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und anschließend 3 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{O}_2$ -freiem Hexan über eine G3-Schlenkrite filtrierte, mit 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{O}_2$ -freiem Hexan nachgewaschen und getrocknet (0,1 mbar, RT). Der Feststoff wurde bei -78°C zu einer Suspension von 3,5 g (15 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 100  $\text{cm}^3$  Methylenchlorid gegeben und im Verlauf von 18 h unter magn. Röhren auf Raumtemperatur erwärmt. Der Ansatz wurde über eine G3-Fritte filtrierte und der Rückstand portionsweise mit insgesamt 300  $\text{cm}^3$  Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösemittel befreit und erneut aus Dichlormethan (-30°C) umkristallisiert. Es wurden 3,5 g (28 %) der racemischen und der meso-Form im Verhältnis 1:1 erhalten. Durch erneutes Umkristallisieren aus Dichlormethan (0°C) wurde der racemische

Komplex rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(9'-phenanthryl)indenyl)zirkoniumdichlorid in Form gelber Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,0 - 8,1 u. 8,7 (m, 18 H, arom. H), 6,4 (s, 2H, H-C(3)), 2,2 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,3 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Si).

5 Massenspektrum: 829 M<sup>+</sup>, korrektes Zerfalls muster.

#### Beispiel E

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(3',5'-diisopropylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid (26)

10 1. 2-Methyl-7-(3',5'-diisopropylphenyl)inden (25)

Es wurde analog Beispiel D.1 - D.3 verfahren. An Stelle von 2-(9'-Phenanthryl)benzylbromid wurden aus 331,3 g (1,0 mol) 2-(3',5'-diisopropylphenyl)benzylbromid 111 g (0,38 mol) 2-Methyl-7-(3',5'-diisopropylphenyl)inden erhalten (23 g (1,0 mol) Natrium, 174 g (1,0 mol) Methylmalonsäurediethylester, 168 g (3,0 mol) KOH; 269 g (0,83 mol) 2-(2-(3',5'-diisopropylphenyl)benzyl)-propionsäure, 195 g (1,64 mol) SOCl<sub>2</sub>, 121,8 g (0,913 mol) AlCl<sub>3</sub>; 165 g (0,54 mol) 2-Methyl-4-(3',5'-diisopropylphenyl)-1-indanon; 20,4 g NaBH<sub>4</sub>, 3 g p-TsOH).

20 2. Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(3',5'-diisopropylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid (26)

Es wurde analog Beispiel D.4 verfahren. An Stelle von 2-Methyl-7-(9'-phenanthryl)inden wurden aus 20 g (69 mmol) 2-Methyl-7-(3',5'-diisopropylphenyl)inden 15,6 g (70 %) Dimethylbis(2-methyl-4-(3',5'-diisopropylphenyl)indenyl)silan (26 ml (69 mmol) Butyllithium (20 % in Toluol), 4,5 g (35 mmol) Dimethylidchorsilan) erhalten.

Die Komplexsynthese wurde analog Beispiel D.5 durchgeführt. An Stelle von Dimethylbis(2-methyl-4-(9'-phenanthryl)indenyl)silan wurden aus 10 g (16 mmol) Dimethylbis(2-methyl-4-(3',5'-diisopropylphenyl)indenyl)silan 6,9 g (54 %) der racemischen und der meso-Form im Verhältnis 1:1 erhalten (12 ml (232 mmol) Butyllithium (20 % in Toluol), 3,7 g (16 mmol) Zirkoniumtetrachlorid). Durch erneutes Umkristallisieren aus Chlorbenzol wurde der racemische Komplex rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(3',5'-diisopropylphenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid in Form gelber Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,0 - 8,3 (m, 12 H, arom. H), 6,6 (s, 2H, H-C(3)), 2,5 - 3,1 (m, 4H, iPr-CH), 2,1 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,0 - 1,3 (m, 30H, iPr-CH<sub>3</sub> u. CH<sub>3</sub>Si). Massenspektrum: 797 M<sup>+</sup>. korrektes Zerfalls muster.

30 30 Beispiel F

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-6-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid (28)

1. 2-Methyl-5-isopropyl-7-phenylinden (27)

Es wurde analog Beispiel D.1 - D.3 verfahren. An Stelle von 2-(9'-Phenanthryl)benzylbromid wurden aus 289 g (1,0 mol) 2-Phenyl-4-isopropylbenzylbromid 85 g (0,34 mol) 2-Methyl-7-(3',5'-diisopropylphenyl)inden erhalten (23 g (1,0 mol) Natrium, 174 g (1,0 mol) Methylmalonsäurediethylester, 168 g (3,0 mol) KOH; 251 g (0,89 mol) 2-(2-phenyl-4'-isopropylbenzyl)-propionsäure, 212 g (1,78 mol) SOCl<sub>2</sub>, 130 g (0,98 mol) AlCl<sub>3</sub>; 127 g (0,48 mol) 2-Methyl-4-phenyl-6-isopropyl-1-indanon; 18,1 g NaBH<sub>4</sub>, 2,5 g p-TsOH).

40 2. Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-6-isopropyl)indenyl)zirkoniumdichlorid (28)

Es wurde analog Beispiel D.4 verfahren. An Stelle von 2-Methyl-7-(9'-phenanthryl)inden wurden aus 20 g (80 mmol) 2-Methyl-5-isopropyl-7-phenylinden 13,5 g (61 %) Dimethylbis(2-methyl-4-phenyl-6-isopropyl)indenyl)silan (30 ml (80 mmol) Butyllithium (20 % in Toluol), 5,2 g (40 mmol) Dimethylidchorsilan) erhalten.

Die Komplexsynthese wurde analog Beispiel D.5 durchgeführt. An Stelle von Dimethylbis(2-methyl-4-(9'-phenanthryl)indenyl)silan wurden aus 10 g (14 mmol) Dimethylbis(2-methyl-4-phenyl-6-isopropyl)indenyl)silan 4,4 g (44 %) der racemischen und der meso-Form im Verhältnis 1:1 erhalten (10 ml (28 mmol) Butyllithium (20 % in Toluol), 3,3 g (14 mmol) Zirkoniumtetrachlorid). Durch erneutes Umkristallisieren aus Dichlormethan wurde der racemische Komplex rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-6-isopropyl)indenyl)zirkoniumdichlorid in Form gelber Kristalle erhalten.

50 <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,0 - 8,3 (m, 12 H, arom. H), 6,6 (s, 2H, H-C(3)), 2,5 - 2,9 (m, 2H, iPr-CH), 2,1 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,2 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Si), 1,1 (d, 12H, iPr-CH<sub>3</sub>). Massenspektrum: 712 M<sup>+</sup>, korrektes Zerfalls muster.

#### Beispiel G

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid (30)

55 1. 2-Methyl-7-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)inden (29)

Es wurde analog Beispiel D.1 - D.3 verfahren. An Stelle von 2-(9'-Phenanthryl)benzylbromid wurden aus 301 g (1,0 mol) 2-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)benzylbromid 160 g (0,61 mol) 2-Methyl-7-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)inden erhalten (23 g (1,0 mol) Natrium, 174 g (1,0 mol) Methylmalonsäurediethylester, 168 g (3,0 mol)

KOH; 270 g (0,92 mol) 2-(2-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)benzyl)propionsäure, 219 g (1,84 mol)  $\text{SOCl}_2$ , 133 g (1,0 mol)  $\text{AlCl}_3$ ; 222 g (0,80 mol) 2-Methyl-4-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)-1-indanon; 30 g (0,80 mol)  $\text{NaBH}_4$ , 4 g p-TsOH).

5 2. Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid (30)

Es wurde analog Beispiel D.4 verfahren. An Stelle von 2-Methyl-7-(9'-phenanthryl)inden wurden aus 20 g (76 mmol) 2-Methyl-7-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)inden 10,5 g (48 %) Dimethylbis(2-methyl-4-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)indenyl)silan (28 ml (76 mmol) Butyllithium (20 % in Toluol), 4,9 g (38 mmol) Dimethylchlorosilan erhalten.

10 Die Komplexsynthese wurde analog Beispiel D.5 durchgeführt. An Stelle von Dimethylbis(2-methyl-4-(9'-phenanthryl)indenyl)silan wurden aus 10 g (17 mmol) Dimethylbis(2-methyl-4-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)indenyl)silan 8,1 g (65 %) der racemischen und der meso-Form im Verhältnis 1:1 erhalten (13 ml (34 mmol) Butyllithium (20 % in Toluol), 3,9 g (17 mmol) Zirkoniumtetrachlorid). Durch erneutes Umkristallisieren aus Toluol wurde der racemische Komplex rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid in Form gelber Kristalle erhalten.

15  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,0 - 8,3 (m, 12 H, arom. H), 6,6 (s, 2H, H-C(3)), 2,7 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2,1 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,8 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,2 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ). Massenspektrum: 737  $\text{M}^+$ , korrektes Zerfalls muster.

Beispiel H

20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-6-isopropyl)indenyl)zirkoniumdichlorid (32)

1. 2-Methyl-5-isopropyl-7-(1-naphthyl)-inden (31)

Es wurde analog Beispiel D.1 - D.3 verfahren. An Stelle von 2-(9'-Phenanthryl)benzylbromid wurden aus 339 g (1,0 mol) 2-(1-Naphthyl)-4-isopropylbenzylbromid 101 g (0,34 mol) 2-Methyl-5-isopropyl-7-(1-naphthyl)-inden erhalten (23 g (1,0 mol) Natrium, 174 g (1,0 mol) Methylmalonsäurediethylester, 168 g (3,0 mol) KOH; 296 g (0,89 mol) 2-(2'-(1-naphthyl)-4'-isopropyl-benzyl)propionsäure, 212 g (1,78 mol)  $\text{SOCl}_2$ , 130 g (0,98 mol)  $\text{AlCl}_3$ ; 151 g (0,48 mol) 2-Methyl-4-(1-naphthyl)-6-isopropyl-1-indanon; 18,1 g  $\text{NaBH}_4$ , 2,5 g p-TsOH).

2. Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-6-isopropyl)indenyl)zirkoniumdichlorid (32)

Es wurde analog Beispiel D.4 verfahren. An Stelle von 2-Methyl-7-(9'-phenanthryl)inden wurden aus 24 g (80 mmol) 2-Methyl-5-isopropyl-7-(1-naphthyl)-inden 15,91 g (61 %) Dimethylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-6-isopropyl)indenyl)silan (30 ml (80 mmol) Butyllithium (20 % in Toluol), 5,2 g (40 mmol) Dimethylchlorosilan) erhalten.

Die Komplexsynthese wurde analog Beispiel D.5 durchgeführt. An Stelle von Dimethylbis(2-methyl-4-(9'-phenanthryl)indenyl)silan wurden aus 9,1 g (14 mmol) Dimethylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-6-isopropyl)indenyl)silan 5,0 g (44 %) der racemischen und der meso-Form im Verhältnis 1:1 erhalten (10 ml (28 mmol) Butyllithium (20 % in Toluol), 3,3 g (14 mmol) Zirkoniumtetrachlorid). Durch erneutes Umkristallisieren aus Dichlormethan wurde der racemische Komplex rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-6-isopropyl)indenyl)zirkoniumdichlorid in Form gelber Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,0 - 8,3 (m, 16H, arom. H), 6,5 (s, 2H, H-C(3)), 2,5 - 2,9 (m, 2H, iPr-CH), 2,2 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,1 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 1,0 (d, 12H, iPr-CH<sub>3</sub>). Massenspektrum: 811  $\text{M}^+$ , korrektes Zerfalls muster.

II. Trägerung der Metallocene aus Beispiel A bis H

Trägerungsbeispiele A bis H

Wie auf Seite 14 bis 15 beschrieben, wurde zunächst die geträgerte Aluminiumverbindung (Methylaluminoxan auf Kieselgel Garce/Davison 948 "FMAO auf  $\text{SiO}_2$ " hergestellt. Der isolierte Feststoff enthielt 20,6 Gew.-% Aluminium.

40 g "FMAO auf  $\text{SiO}_2$ " (305 mmol Al) wurden in einem rührbaren Gefäß in 250 cm<sup>3</sup> Toluol suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Gleichzeitig wurden 450 mg des Metallocens (aus den Beispielen A bis H) in 200 cm<sup>3</sup> Toluol gelöst und innerhalb von 30 Minuten zur Suspension zugetropft. Es wurde langsam unter Rühren auf 20°C erwärmt, die Suspension nimmt dabei eine blaßrote Farbe an. Nach 1 h bei 60°C wird wieder auf 20°C abgekühlt, filtriert und der Feststoff 3mal mit je 200 cm<sup>3</sup> Toluol und 1mal mit 200 cm<sup>3</sup> Hexan gewaschen. Der verbleibende, hexanfeuchte Filterrückstand wurde im Vakuum getrocknet. Ausbeute an frei fließendem geträgertem Katalysator siehe Tabelle "Trägerungsbeispiele". Gleichfalls enthält diese Tabelle die mit den verschiedenen Metallocenen erzielbaren Gehalte an fixiertem Metallocen auf dem Träger.

Trägerungsbeispiele A - H (Tabelle)			
	Metallocen aus Synthese-Beispiel	Ausbeute an Katalysator (g)	Metallocengehalt des Katalysators [mg Zirkonocen/g Kat]
5	A	35,7	10,1
10	B	37,8	10,7
15	C	36,5	10,3
	D	35,0	10,2
	E	39,1	10,0
	F	38,5	9,2
	G	39,0	10,9
20	H	39,2	10,5

20

### III. Polymerisationsbeispiele

#### 25 Beispiele 1 - 10

Ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen und 22 cm<sup>3</sup> einer hexanischen Triisobutylaluminiumlösung (8 mmol Al, 2 cm<sup>3</sup> Triisobutylaluminium verdünnt mit 20 cm<sup>3</sup> Hexan) gefüllt und die Reaktorrührung auf 250 UpM eingestellt. Nach Zugabe eines Drittels der für die Polymerisation insgesamt vorgesehenen Ethylenmenge (siehe Tabelle 1, Ethylenvorlage), wurden 0,7 g des in Trägerungs-Beispiel B hergestellten Katalysators, suspendiert in 25 cm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120°C, in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt (7,5°C/min) und 1 h bei dieser Polymerisationstemperatur durch Kühlung des Reaktormantels gehalten. Während dieser Polymerisationszeit wurde kontinuierlich weiteres Ethylen gas in den Reaktor dosiert (siehe Tabelle 1, Ethylendosierung). Gestoppt wurde die Polymerisation durch schnelles Abgasen der überschüssigen Monomeren. Das Polymer wurde im Vakuum getrocknet. Polymerausbeute, Metallocenaktivitäten und Produktdaten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

#### Beispiele 11 - 20

40 Die Beispiele 1 - 10 wurden mit dem im Trägerungsbeispiel D hergestellten Katalysator wiederholt. Ethylenmenge, Polymerausbeute, Metallocenaktivitäten und Produktdaten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

#### Vergleichsbeispiele 21 - 30

45 Die Beispiele 1 - 10 wurden mit dem nicht erfindungsgemäßen Metallocenkatalysator hergestellt nach Trägerungsbeispiel A durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß mit diesem Katalysatorsystem die Polymerschmelzpunkte zwar in gleicher Weise abgesenkt werden können, daß das erzielbare Molmassenniveau jedoch deutlich niedriger liegt als mit den Katalysatorsystemen B und D in den entsprechenden Beispielen 1 bis 20. Polymerausbeuten, Metallocenaktivitäten und Produktdaten sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

50

Tabelle 1

Beispiel	Ethylen- vorlage (g)	Ethylen- dosierung (g/h)	Polymer- ausbeute (kg)	Metallocen- akt. [kg PP/g Met. x h]	MFI (230/5) (dg/min)	VZ [cm <sup>3</sup> /g]	Polymer- daten		
							Gehalt Ethylen (Gew.-%)	Gehalt Ethylen (Gew.-%)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> (°C)
1	30	60	1.35	180.2	0.8	598	0.8	685000	2.2
2	40	80	1.55	206.9	1.2	498	1.7	525000	2.4
3	50	100	1.72	229.6	1.3	485	1.8	500000	2.3
4	70	140	1.90	253.7	1.0	514	2.0	518000	2.1
5	80	160	1.60	213.6	1.0	515	2.2	539500	2.8
6	90	180	1.40	186.9	1.2	500	2.9	503000	2.3
7	100	200	1.90	253.7	1.0	532	3.1	565000	2.7
8	150	300	2.05	273.7	2.0	484	4.4	507500	2.6
9	250	500	1.85	247.0	2.5	431	7.1	412000	2.4
10	300	600	1.65	220.3	2.7	415	10.5	454000	3.0
									105

5  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55

Tabelle 2

Beispiel	Ethylen- vorlage (g)	Ethylen- dosierung (g)	Polymer- ausbeute (kg)	Metallocen- akt. [kg PP/g Met. x h]	MFI (230/5) [dg/min]	VZ (cm <sup>3</sup> /g)	Gehalt Ethylen (Gew.-%)	Polymerdaten		
								M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Schmp. (°C)
11	30	60	1.0	140.0	1.0	537	0.5	572500	2.0	149
12	40	80	0.95	133.1	1.3	478	1.2	502500	2.6	145
13	50	100	1.3	182.1	1.4	435	1.4	468000	2.4	144
14	70	140	1.1	154.1	1.3	407	1.7	415500	2.2	143
15	80	160	1.5	210.1	1.5	400	1.9	432000	2.4	140
16	90	180	1.3	182.1	1.5	390	2.4	419000	2.3	135
17	100	200	1.4	196.1	1.7	379	2.7	398500	3.0	134
18	150	300	1.2	168.1	2.5	398	4.0	412000	2.8	125
19	250	500	1.25	175.1	3.7	385	5.9	379500	2.5	119
20	300	600	1.3	182.1	4.1	365	8.3	369000	2.6	112

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Tabelle 3

Vergleichs-Beispiel	Ethylen-vorlage (g)	Ethylen-dosierung (g)	Polymer-ausbeute (kg)	Metallocen-akt. [kg PP/g Met x h]	MFI (230/5) (dg/min)	VZ (cm <sup>3</sup> /g)	Polymerdaten			
							Gehalt Ethylen (Gew.-%)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Schmp. (°C)
V21	30	60	1.50	204.1	2.0	439	0.7	476500	2.0	146
V22	40	80	1.65	224.5	3.7	362	1.5	402000	2.3	144
V23	50	100	1.40	190.5	4.2	349	1.6	378500	2.5	144
V24	70	140	1.32	179.6	5.0	310	1.8	345000	2.3	137
V25	80	160	1.28	174.1	4.9	305	2.0	317500	2.8	135
V26	90	180	1.40	180.5	6.5	285	2.5	305000	3.2	134
V27	100	200	1.35	183.7	7.0	269	2.8	298500	3.0	133
V28	150	300	1.41	191.8	11.8	239	4.5	225500	2.7	129
V29	250	500	1.33	181.0	20	221	6.5	215000	2.5	117
V30	300	600	1.45	197.3	31	204	9.2	198500	2.4	108

## Beispiele 31 - 35

Beispiel 7 wurde wiederholt. Als Katalysator wurden jedoch die in der Tabelle 4 aufgeführten geträgerten Metallocene verwendet. Die Ergebnisse der Polymerisation sind ebenfalls der Tabelle 4 zu entnehmen.

5

## Vergleichsbeispiele 36 - 42

Analog zu den Beispielen 31 - 35 wurde Beispiel 7 mit den nicht erfindungsgemäßen Metallocenen

- 10 rac-Dimethylsilandiylbis(indenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 36)
- rac-Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 37)
- rac-Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethylindenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 38)
- rac-Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethylindenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 39)
- rac-Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 40)
- 15 rac-Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethylindenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 41)
- rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 42)

wiederholt.

In keiner der Polymerisationen konnte ein Copolymer mit hoher Molmasse erhalten werden, die VZ-Werte die 20 erzielt werden konnten, lagen generell unter 200 cm<sup>3</sup>/g, in einigen Fällen sogar deutlich unter 100 cm<sup>3</sup>/g.

Tabelle 4

25	Beispiel	Katalysator aus Trägerungs- beispiel	Metallocenaktiv- ität [kg PP/g Met. x h]	MFI (230/5) [dg/min]	VZ [cm <sup>3</sup> /g]	Gehalt Ethylen [Gew.-%]	Schmp. [°C]
	31	C	159,8	1,1	498	3,0	133
30	32	E	174,5	0,9	515	2,9	133
	33	F	197,5	1,8	387	3,1	134
	34	G	238,0	1,3	417	2,8	133
35	35	H	251,5	0,8	535	2,7	132

35

## Beispiele 43 - 48

40 Ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit 10 l eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120°C gefüllt.

Dann wurde der Gasraum durch fünfmaliges Aufdrücken von 2 bar Propylen und Entspannen gespült. Nach Zugabe von 2000 g Propylen und der in Tabelle 5 angegebenen Ethylenvorlage wurden 10 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 15 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 1200 g/mol) zugegeben und der Reaktorinhalt auf 60°C aufgeheizt. 2,0 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkondichlorid wurden in 10 cm<sup>3</sup> der toluolischen Methylaluminioxanlösung (entsprechend 15 mmol Al) gelöst und ebenfalls in den Reaktor gegeben. Während der nun zweistündigen Polymerisationszeit wurde die in Tabelle 5 angegebene Ethylenmenge ("Ethylendosierung") zusätzlich zudosiert. Gestoppt wurde die Polymerisation durch schnelles Abgasen der überschüssigen Monomeren. Das Polymer wurde vom Benzin abgetrennt und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Polymerausbeuten, Metallocenaktivitäten und Produktdaten siehe Tabelle 5.

## 50 Beispiel 49 - 54

Beispiel 45 wurde wiederholt, jedoch statt des Metallocens

55

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkondichlorid wurden die erfindungsgemäßen Metallocene

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)indenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 49)

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 50)

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(3',5'-diisopropylphenyl) indenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 51)

**EP 0 776 913 A2**

Dimethylsilanlybis(2-methyl-4-phenyl-6-isopropyl)-indenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 52)  
Dimethylsilanlybis(2-methyl-4-(5',6',7',8'-tetrahydro-1'-naphthyl)indenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 53)  
Dimethylsilanlybis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-6-isopropyl)indenyl)ZrCl<sub>2</sub> (Beispiel 54)

5 verwendet. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

**Vergleichsbeispiel 55**

Beispiel 45 wurde wiederholt, als Metallocen wurde jedoch die nicht erfindungsgemäße Verbindung Dimethylsilanlybis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkondichlorid verwendet. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in Tabelle 5 aufgeführt. Es wird deutlich, daß die mit diesen Metallocenen erzielbare Molmasse deutlich unter dem Niveau liegt, das mit den erfindungsgemäßen Metallocenen erreicht werden kann.

Darüberhinaus wurde Vergleichsbeispiel 55 auch mit den in den Vergleichsbeispielen 36 - 42 verwendeten Metallocenen wiederholt. Die Molmassen der so hergestellten Copolymeren erreichten maximale VZ-Werte von 137 cm<sup>3</sup>/g und liegen somit nochmals tiefer, als mit dem in Beispiel 55 angeführten nicht erfindungsgemäßen Metallocenen erreicht werden kann.

20

25

30

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Tabelle 5

Beispiel	Ethylen- vorlage (g)	Ethylen- dosierung (g/h)	Polymer- ausbeute (kg)	Metallocen-akt. [kg PP/g Met.x h]	Polymerdaten			
					VZ [cm <sup>3</sup> /g]	Ethylen- gehalt [Gew.-%]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
43	150	150	1,25	312	425	29,3	445000	2,9
44	200	200	1,30	325	379	33,5	398000	2,5
45	300	300	1,54	385	405	45,0	407500	2,4
46	450	450	2,0	500	365	52,5	389500	2,7
47	600	600	1,85	463	358	60,5	379500	2,6
48	750	750	2,15	538	387	69,9	402000	2,5
49	300	300	1,35	338	378	46,5	395000	2,4
50	300	300	1,10	275	295	43,7	305000	2,6
51	300	300	1,78	445	358	48,0	329000	2,3
52	300	300	0,88	220	270	42,7	278500	2,8
53	300	300	1,55	388	415	46,1	461500	2,5
54	300	300	1,20	300	325	45,2	335500	2,4
V55	300	300	1,40	350	169	44,5	197500	2,3
							-48	

55

Mit den erfindungsgemäßen Metallocenen können auch sogenannte Reaktorblends hergestellt werden. Beispielsweise wird dazu in einer ersten Polymerisationsstufe ein Homopolymer hergestellt und in einer zweiten Stufe ein Copolymer.

Einige Beispiele sollen dieses Prinzip näher erläutern.

## Beispiel 56

Ein trockener 150 dm<sup>3</sup> Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 80 dm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siebereich 100 bis 120°C gefüllt.

- 5 Dann wurde der Gasraum durch fünfmaliges Aufdrücken von 2 bar Propylen und Entspannen Stickstoff-frei gespült. Nach Zugabe von 50 l flüssigem Propylen wurden 64 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 100 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 1080 g/mol) zugegeben und der Reaktorinhalt auf 60°C aufgeheizt. Durch Zudosierung von Wasserstoff wurde ein Wasserstoffgehalt im Gasraum des Reaktors von 2,0 % eingestellt und später dann während der 1. Polymerisationsstufe durch Nachdosierung konstant gehalten.
- 10 8,0 mg Dimethylsilanidylbis(2-methyl-4-(3',5'-diisopropylphenyl)-indenyl)zirkondichlorid wurden in 32 cm<sup>3</sup> der toluolischen Methylaluminoxanlösung (entsprechend 50 mmol Al) gelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben. Die Polymerisation erfolgte nun in einer 1. Polymerisationsstufe bei 60°C 5 h lang. Danach wurde auf 3 bar Reaktordruck abgegast und 2000 g Ethylen gas zugeführt. Der Reaktordruck stieg dabei auf 8 bar an und bei 50°C wurden weitere 14 h polymerisiert, bevor die Reaktion mit CO<sub>2</sub>-Gas gestoppt wurde.
- 15 Es wurden 19,9 kg Blockcopolymer erhalten, entsprechend einer Metallocenaktivität von 131 kg Copolymer/g Metallocen x h.  
VZ = 345 cm<sup>3</sup>/g; MFI (230/5) = 1,9 dg/min; MFI (230 / 2,16) = 0,7 dg/min;  
Schmelzpunkt des Polymers der 1. Polymerisationsstufe: 159°C;  
Glastemperatur des Polymers der 2. Polymerisationsstufe: -46°C; das Blockcopolymer enthielt 7,8 Gew.-% Ethylen; die
- 20 Fraktionierung des Produktes ergab folgende Zusammensetzung:  
79 Gew.-% Homopolymer, 21 Gew.-% Copolymer, wobei das Copolymer einen Ethylengehalt von 37,2 Gew.-% aufwies. Die mittlere Blocklänge C<sub>2</sub> im Copolymer war 1,9.

## Beispiel 57

- 25 Beispiel 56 wurde wiederholt, die Temperatur in der 2. Polymerisationsstufe betrug statt 50°C jedoch 60°C und die Polymerisationsdauer war statt 14 h nur 10 h.  
Es wurde 20,8 kg Blockcopolymer erhalten, entsprechend einer Metallocenaktivität von 173 kg Copolymer/g Metallocen x h.  
VZ = 305 cm<sup>3</sup>/g; MFI (230/5) = 5,3 dg/min; MFI (230/2,16) = 2,0 dg/min;  
Schmelzpunkt des Polymers der 1. Polymerisationsstufe = 159°C;  
Glastemperatur des Polymers der 2. Polymerisationsstufe: -50°C; das Blockcopolymer enthielt 8,4 Gew.-% Ethylen; die Fraktionierung des Produktes ergab folgende Zusammensetzung:  
68 Gew.-% Homopolymer, 32 Gew.-% Copolymer, wobei das Copolymer einen Ethylengehalt von 26,2 Gew.-% aufwies. Die mittlere Blocklänge C<sub>2</sub> im Copolymer war 2,0.

## Beispiel 58

- Beispiel 57 wurde wiederholt, statt 2000 g Ethylen in der 2.
- 40 Polymerisationsstufe wurden jedoch 3000 g Ethylen eingesetzt.  
Es wurden 21,5 kg Blockcopolymer erhalten, entsprechend einer Metallocenaktivität von 179 kg Copolymer/g Metallocen x h.  
VZ = 285 cm<sup>3</sup>/g; MFI (230/5) = 5,6 dg/min; MFI (230/2,16) = 2,1 dg/min;  
Schmelzpunkt des Polymers der 1. Polymerisationsstufe: 160°C;  
45 Glastemperatur des Polymers der 2. Polymerisationsstufe: -52°C; Das Blockcopolymer enthielt 14,1 Gew.-% Ethylen. Die Fraktionierung des Produktes ergab folgende Zusammensetzung:  
72,5 Gew.-% Homopolymer, 27,5 Gew.-% Copolymer, wobei das Copolymer einen Ethylengehalt von 51,3 Gew.-% aufwies.

## 50 Beispiel 59

- Beispiel 57 wurde wiederholt, statt 2000 g Ethylen in der 2.  
Polymerisationsstufe wurden jedoch 4000 g Ethylen verwendet. Es wurden 22,0 kg Blockcopolymer erhalten, entsprechend einer Metallocenaktivität von 184 kg Copolymer/g Metallocen x h.  
55 VZ = 292 cm<sup>3</sup>/g; MFI (230/5) = 5,3 dg/min; MFI (230/2,16) = 2,3 dg/min;  
Schmelzpunkt des Polymers der 1. Polymerisationsstufe: 160°C;  
Glastemperatur des Polymers der 2. Polymerisationsstufe: -53°C; Das Blockcopolymer enthielt 20,6 Gew.-% Ethylen. Die Fraktionierung des Produktes ergab folgende Zusammensetzung:  
66,5 Gew.-% Homopolymer; 33,5 Gew.-% copolymer, wobei das Copolymer einen Ethylengehalt von 61,5 Gew.-% auf-

wies.

#### Vergleichsversuch zu Beispiel 57

5 Es wurde verfahren wie bei Beispiel 57, als nicht erfindungsgemäßes Metallocen wurde jedoch Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid verwendet. Es wurden 20.0 kg Blockcopolymer erhalten.  
VZ = 225 cm<sup>3</sup>/g; MFI (230/5) = 14 dg/min; MFI (230/2.16) = 4.1 dg/min;  
Schmelzpunkt des Polymers der 1. Polymerisationsstufe 159°C; Glastemperatur des Polymers der 2. Polymerisationsstufe: -45°C; das Blockcopolymer enthielt 8.2 Gew.-% Ethylen.

10 Die Fraktionierung des Produktes ergab folgende Zusammensetzung:  
70 Gew.-% Homopolymer; 30 Gew.-% Copolymer, wobei das Copolymer einen Ethylengehalt von 27.3 Gew.-% aufwies. Die mittlere Blocklänge C<sub>2</sub> im Copolymer war 2.5. Der Vergleichsversuch zeigt, daß die hohe Molmasse aus Beispiel 57 nicht erreicht werden kann.

Mit den erfindungsgemäßen Metallocenen können auch hochmolekulare Terpolymere hergestellt werden. Einige  
15 Beispiele sollen das Prinzip näher erläutern:

#### Beispiele 60 - 64

20 Es wurde verfahren wie in Beispiel 45, zusätzlich wurden jedoch noch 100 g eines weiteren Monomers in den Reaktor vorgelegt (Art des Monomers und Polymerisationsergebnisse siehe Tabelle 6).

Tabelle 6

Beispiel	Monomer	Metallocen-akt. [kg PP/g Met.x.h]	VZ [cm <sup>3</sup> /g]	Gehalt an Comonomer (Gew.-%)	
				Ethylen	weiteres Monomer
60	1-Buten	305	349	40.8	3.0
61	4-Methyl-1-penten	336	328	44.0	2.3
62	1-Hexen	380	400	42.6	3.2
63	Ethylidennorbornen	264	305	41.5	2.4
64	1,4-Hexadien	288	278	45.2	2.8

Mit den erfindungsgemäßen Metallocenen können auch hochmolekulare Copolymeren mit höheren Olefinen als Ethylen hergestellt werden. Einige Beispiele sollen das Prinzip erläutern:

#### Beispiele 65 - 69

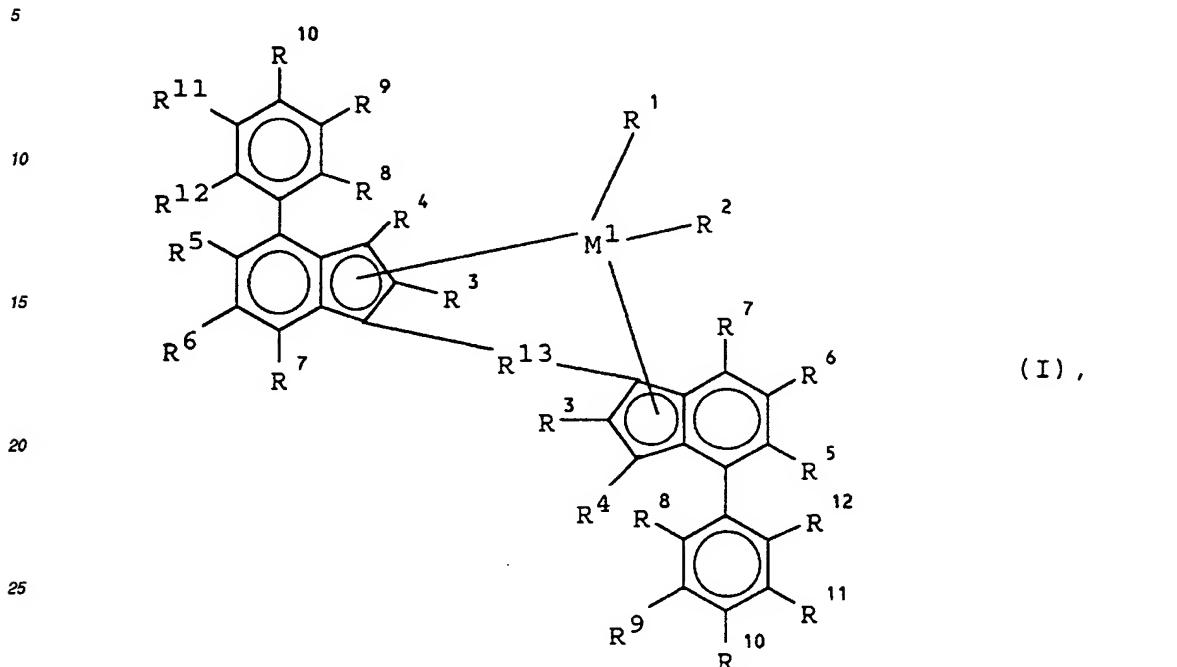
Es wurde verfahren wie in Beispiel 6, an Stelle von Ethylen wurden in gleicher Menge jedoch die Olefine aus Tabelle 7 als Comonomer verwendet. Ergebnisse der Polymerisationen siehe ebenfalls Tabelle 7.

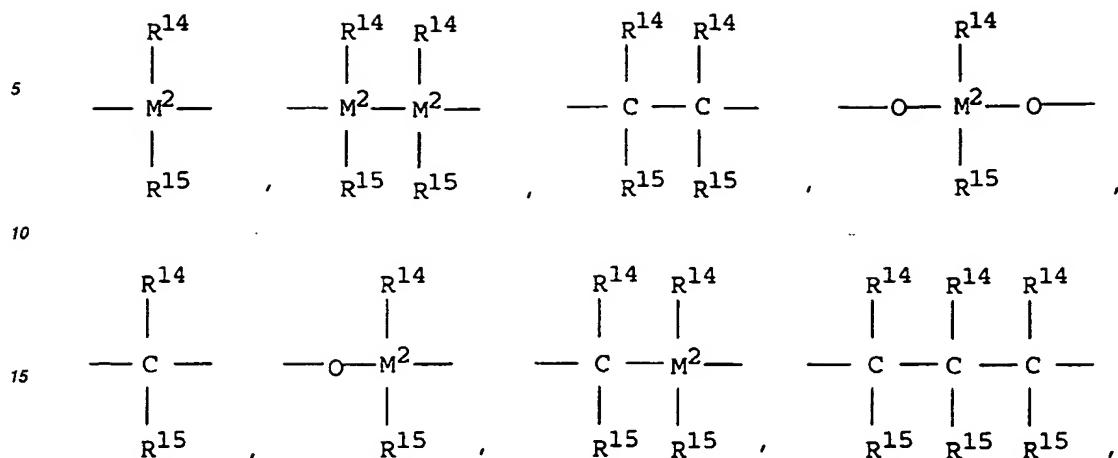
Tabelle 7

Beispiel	Comonomer	Metallocen-akt. [kg PP/g Met.x.h]	VZ [cm <sup>3</sup> /g]	Gehalt Comonomer [Gew.-%]
65	1-Buten	154.2	452	2.4
66	4-Methyl-1-penten	107.3	437	2.6
67	1-Hexen	192.5	490	3.0
68	1-Octen	124.5	417	2.2
69	Ethylidennorbornen	139.5	329	1.7

## Patentansprüche

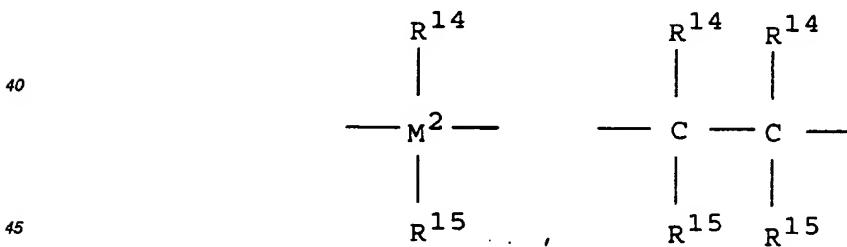
1. Katalysatorkomponente zur Herstellung eines hochmolekularen Copolymeren mit der allgemeinen Formel I





= BR<sup>14</sup>, =AIR<sup>14</sup>, -Ge-, -O-, -S-, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>14</sup>, =CO, =PR<sup>14</sup> oder = P(O)R<sup>14</sup> ist, wobei R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub><sup>-</sup>, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl-, insbesondere CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub><sup>-</sup>, insbesondere C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl-, insbesondere Pentrafluorphenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub><sup>-</sup>, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub><sup>-</sup>, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub><sup>-</sup>, insbesondere C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub><sup>-</sup>, insbesondere C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub><sup>-</sup>, insbesondere C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

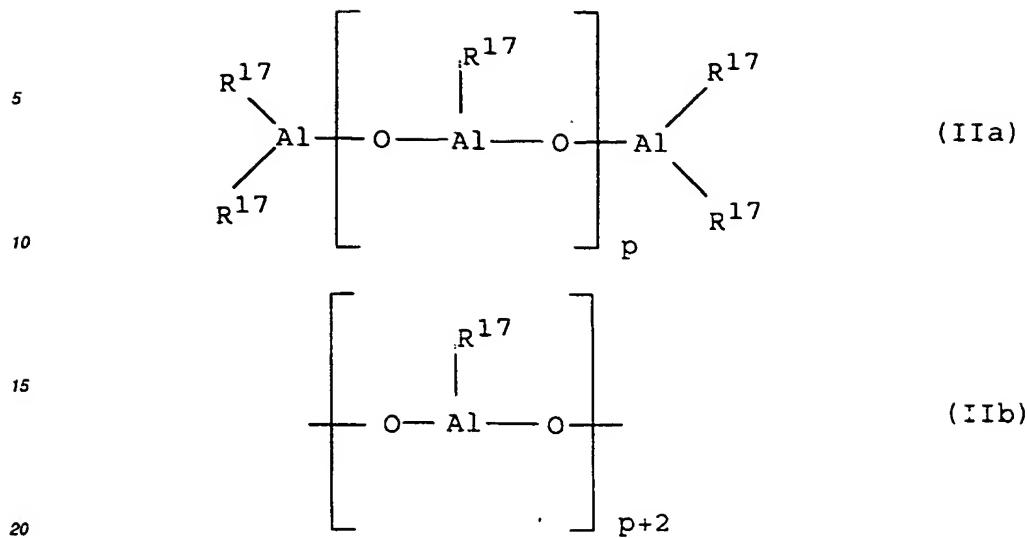
2. Katalysatorkomponente nach Anspruch 1, bei der M<sup>2</sup> Zirkon ist, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich sind und Chlor oder eine Methylgruppe bedeuten, die Reste R<sup>3</sup> gleich sind und eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeuten, R<sup>4</sup> und R<sup>7</sup> Wasserstoff bedeuten, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder Wasserstoff bedeuten, mindestens zwei der Reste R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> oder R<sup>12</sup> von Wasserstoff verschieden sind und mindestens einen aromatischen Ring bilden, der bevorzugt 6-gliedrig ist, oder wenn die Reste R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> oder R<sup>12</sup> Wasserstoff sind, R<sup>5</sup> und/oder R<sup>6</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeuten,  
und R<sup>13</sup>



bedeutet, wobei M<sup>2</sup> Silizium bedeutet und R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe bedeuten.

50

3. Katalysatorsystem zur Herstellung eines hochmolekularen Copolymeren enthaltend mindestens eine Katalysatorkomponente gemäß Anspruch 1 oder 2 und mindestens einen Cokatalysator, bevorzugt ein Aluminoxan der Formel IIa und/oder der Formel IIb,



wobei in den Formeln IIa und IIb die Reste R<sup>17</sup> gleich oder verschieden sein können und eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 25 35 bedeutet.

- 4. Katalysatorsystem nach Anspruch 3, wobei die Reste R<sup>17</sup> im Cokatalysator gleich sind und Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, bevorzugt Methyl bedeuten.
- 30 5. Katalysatorsystem nach Anspruch 3, wobei die Reste R<sup>17</sup> im Cokatalysator verschieden sind und Methyl und Wasserstoff oder Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff oder Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R<sup>17</sup>) enthalten sind.
- 35 6. Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, wobei ein Träger enthalten ist.
- 7. Katalysatorsystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6, wobei ein Träger enthalten ist und das Katalysatorsystem vorpolymerisiert ist.
- 40 8. Copolymer enthaltend 99,5 bis 30 Gew.-% Propyleneinheiten, bezogen auf das Gesamtpolymer, und 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Comonomers, bezogen auf das Gesamtpolymer, wobei das Comonomer Einheiten sind, die sich von Ethylen oder Olefinen mit mindestens 4 C-Atomen der Formel R<sup>a</sup>-CH = CH-R<sup>b</sup> ableiten, wobei R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkyrest mit 1 bis 15 C-Atomen bedeuten, oder R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring mit 4 bis 12 C-Atomen bilden.
- 45 9. Copolymer nach Anspruch 8, enthaltend 98,5 bis 40 Gew.-%, Propyleneinheiten und 1,5 bis 60 Gew.-%, Comonomer.
- 10. Copolymer nach Anspruch 8 oder 9, enthaltend 98,5 bis 85 Gew.-% Propyleneinheiten und 1,5 bis 15 Gew.-% Comonomer.
- 50 11. Copolymer nach Anspruch 8, enthaltend 80 bis 40 Gew.-% Propyleneinheiten und 20 bis 60 Gew.-% Comonomer.
- 12. Copolymer nach Anspruch 8, enthaltend 80 bis 40 Gew.-% Propyleneinheiten und 20 bis 60 Gew.-% Comonomer, wobei das Polymer zusätzlich bis zu 10 Gew.-% einer Dienkomponente enthält.
- 55 13. Copolymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, wobei als Comonomere mindestens eine Verbindung wie Ethylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder Ethyldennorbornen verwendet werden.
- 14. Copolymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, erhältlich durch Polymerisation von Propylenein-

heiten und mindestens eines Comonomers in Gegenwart eines Katalysatorsystems.

15. Copolymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14, erhältlich bei einer Temperatur von 50 bis 200°C und bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar.  
5
16. Polymerlegierung enthaltend mindestens ein Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15.
17. Verfahren zur Herstellung eines Copolymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15 durch Polymerisation von Propylen und mindestens eines Comonomers in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 7 bei einer Temperatur von 50 bis 200°C und bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar.  
10
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei Wasserstoff zugegeben wird.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, wobei der Druck im Bereich von 5 bis 64 bar eingestellt wird.  
15
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 19, wobei die Katalysatorkomponente in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen und der Cokatalysator in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen eingesetzt werden.  
20
21. Verwendung mindestens einer Katalysatorkomponente gemäß Anspruch 1 oder 2 oder mindestens eines Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 7 zur Herstellung von hochmolekularen Copolymeren.  
25
22. Verwendung der Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15 zur Herstellung von hochtransparenten, steifen Formkörpern, insbesondere im Dünnwandspritzguß, hochtransparenten steifen Folien, hochmolekarem Kautschuk mit tiefer Glaskonstante, hochpolymeren, hochschlagfähigen Blockcopolymeren, hochmolekularen statistischen Copolymeren mit geringen extrahierbaren Anteilen für den Einsatz im Lebensmittelverpackungsbereich.  
30

35

40

45

50

55